

Intermolekulare Wechselwirkung in organischen Halbleitern: Vom einzelnen Molekül zum mesoskopischen Aggregat



Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
der Fakultät für Physik
der Universität Regensburg

vorgelegt von

Thomas Stangl

aus Deggendorf

im Jahr 2017

Promotionsgesuch eingereicht am: 20.06.2017

Die Arbeit wurde angeleitet von: Prof. Dr. John M. Lupton

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender:	PD Dr. Meinulf Göckeler
1. Gutachter:	Prof. Dr. John M. Lupton
2. Gutachter:	Prof. Dr. Jascha Repp
Weiterer Prüfer:	Prof. Dr. John Schliemann

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	6
2.1	Absorption und Emission	6
2.2	π -konjugierte Systeme	10
2.3	Kopplung zwischen Chromophoren.....	12
2.3.1	Förster-Resonanzenergietransfer	12
2.3.2	Singulett-Singulett-Annihilation.....	14
2.3.3	Dexter-Energietransfer	15
2.3.4	Kohärente Kopplung zwischen Chromophoren.....	16
3	Materialien und Methoden	26
3.1	Materialien.....	26
3.1.1	Poly(<i>para</i> -Phylen-Ethinylen-Butadiinylen) (PPEB).....	26
3.1.2	π -konjugierte Modellsysteme	29
3.2	Probenherstellung.....	32
3.3	Lösungsmitteldampfbehandlung.....	33
3.4	Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie	38
3.4.1	Weitfeldmikroskopie.....	40
3.4.2	Konfokale Mikroskopie.....	41
3.4.3	Einzelmolekülnachweis.....	45
3.5	Messmethoden	45
3.5.1	Zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung	45
3.5.2	Hanbury Brown-Twiss-Experiment	48
3.5.3	Polarisationsaufgelöste Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie	50
3.5.4	Messung der molekularen Helligkeit	52
3.5.5	Bestimmung der Fluoreszenz-Quantenausbeute.....	54

4	π-konjugierte Modellsysteme	56
4.1	Struktur und optische Eigenschaften der Modellsysteme	58
4.1.1	Dimer-Modellsysteme für <i>homo</i> -FRET	58
4.1.2	Modellsysteme für kohärente Kopplung	62
4.1.3	Diskussion und Interpretation der Ergebnisse	66
4.2	FRET zwischen zwei identischen Chromophoren	71
4.2.1	Energietransfer auf kurzen Zeitskalen.....	71
4.2.2	Energietransfer auf langen Zeitskalen.....	72
4.2.3	Diskussion und Interpretation der Ergebnisse	75
4.3	Kohärente Kopplung zwischen Chromophoren.....	79
4.3.1	Kohärente Kopplung in Dimer-Modellsystemen.....	79
4.3.2	Kohärente Kopplung in Trimer-Modellsystemen.....	84
4.3.3	Dynamiken der kohärenten Kopplung	85
4.3.4	Diskussion und Interpretation der Ergebnisse	88
5	Aggregate π-konjugierter Polymerketten	94
5.1	Herstellung geordneter Polymeraggregate	96
5.2	Morphologie einzelner Polymerketten und Aggregate	99
5.3	Kohärente Kopplung in Polymeraggregaten	102
5.4	Aggregate als Einzelphotonenemitter	106
5.5	Dynamiken des Energietransfers	108
5.6	Diskussion und Interpretation der Ergebnisse	110
6	Zusammenfassung und Ausblick	118
	Literaturverzeichnis	121
	Publikationsliste	135
	Danksagung	136

1 Einleitung

Eine der zentralen Wechselwirkungen in der Physik ist die Dipol-Dipol-Kopplung. Viele physikalische Effekte lassen sich auf diese Art der Interaktion zurückführen. Doch wie koppeln zwei Dipole aneinander? Diese Frage lässt sich für Moleküle nicht ohne Weiteres beantworten, da es sich bei diesen um nicht perfekt lineare Dipole handelt. Die Kopplung zwischen Molekülen spielt jedoch eine entscheidende Rolle beim Energietransfer in Polymerfilmen.

Der Teil einer π -konjugierten Polymerkette, in dem Absorption und Lichtemission stattfindet, heißt Chromophor. Aufgrund von Verbiegung, Verdrehung oder auch chemischen Defekten, können sich auf einer Polymerkette mehrere Chromophore ausbilden. Wird durch die Absorption von Licht ein Elektron in einen höheren energetischen Zustand angeregt, so entsteht ein Exziton [1,2]. Durch die Dipol-Dipol-Kopplung der Übergangsdipolmomente von Chromophoren kann die Anregungsenergie zu einem Chromophor auf derselben oder zu einem auf einer anderen Polymerkette transferieren [3]. Ist die Kopplung stark genug, so können die Übergangsdipolmomente mehrerer Chromophore kohärent koppeln [4,5]. Dies führt zu einer Delokalisation des Exzitons. In Abbildung 1.1 ist eine Übersicht der oben genannten intra- und intermolekularen Prozesse schematisch dargestellt. Die gezeigten Energietransfer- und Kopplungsmechanismen spielen eine entscheidende Rolle beim Energietransport über lange Distanzen in der molekularen Elektronik [6-8], wie beispielsweise in organischen Leuchtdioden [9,10] oder in organischen Solarzellen [11,12].

Es gibt unterschiedliche Ansätze, Energietransfer- und Kopplungsprozesse zwischen Molekülen zugänglich zu machen. Eine Möglichkeit besteht in der Rastersondenmikroskopie. Ein Beispiel hierfür ist die Rastertunnelmikroskopie [13,14]. Mit dieser Methode wird eine räumliche Auflösung bis zur atomaren Skala erzielt. Eine weitere Möglichkeit, um dynamische und heterogene Energietransfer- und Kopplungsprozesse aufzulösen, besteht in der Fernfeldspektroskopie in Form der Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie [15,16]. Hierbei ist das Auflösungsvermögen durch das verwendete Anregungslicht beugungsbegrenzt, was bei den Experimenten, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, ~ 300 nm entspricht. Durch das starke Verdünnen der zu untersuchenden Probe und das darauffolgende Einbringen in eine nicht fluoreszierende Matrix, können einzelne Moleküle getrennt voneinander unter-

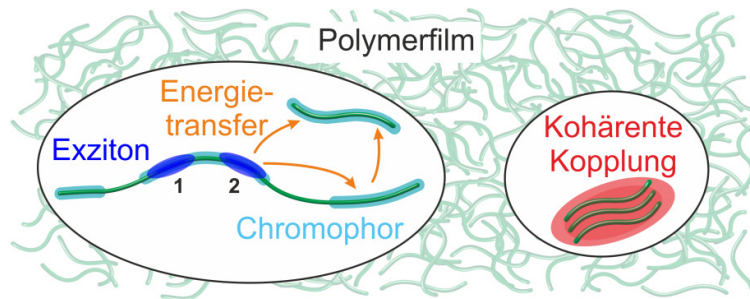


Abbildung 1.1: Die wichtigsten Energietransfer- und Kopplungsprozesse, die in Bereichen eines Polymerfilms auftreten können, sind in den Ovalen schematisch dargestellt. Nach der Absorption von Licht in einem Chromophor (hellblau) einer π -konjugierten Polymerkette (grün) wird ein Exziton (dunkelblau) erzeugt, welches an verschiedenen Regionen des Chromophors lokalisieren kann (1 oder 2). Nach der Lokalisation kann Energietransfer zu Chromophoren derselben oder einer anderen Polymerkette stattfinden. Kohärente Kopplung (rot) kann zu einer Delokalisation eines Exzitons über mehrere Polymerketten führen.

sucht werden. Durch eine Lösungsmitteldampfbehandlung der Probe ist es zudem möglich, Aggregationsprozesse einzelner Polymerketten hin zu mesoskopischen Objekten zu studieren und zu kontrollieren [17]. Mithilfe der Einzelmolekül- bzw. Einzelaggregatspektroskopie können mehrere Observablen (meist simultan) vermessen werden: die Position, das Spektrum, die Polarisation, die Fluoreszenzlebensdauer und die Photonenstatistik [6,16,18-24]. Korrelationen zwischen diesen Observablen liefern ein detailliertes molekulares Bild bis hin zum vollständigen Polymerfilm, welches durch Ensemblespektroskopie verdeckt bliebe [24].

Aufgrund der Heterogenität und der unbekannten Anzahl von Chromophoren sind einzelne Polymerketten für sich genommen ein sehr komplexes photophysikalisches System. Die Komplexität wird zusätzlich dadurch erhöht, dass sich die einzelnen Chromophore hinsichtlich ihrer Länge [25], ihrer Morphologie [26,27], der Größe ihrer Energielücke [28] und ihrer Orientierung zueinander [19] unterscheiden können. Ein Ansatz, um dennoch die Wechselwirkungen zwischen den Chromophoren untersuchen zu können, ist daher die Verwendung von wohldefinierten π -konjugierten Modellsystemen [27,29-33]. Durch das Wissen über die geometrische Form und die genaue Anzahl an Chromophoren in diesen Modellsystemen ist es

möglich, intramolekulare Wechselwirkungen von Polymerketten zugänglich zu machen, aber auch intermolekulare Wechselwirkungen zu intramolekularisieren.

Im ersten Teil dieser Arbeit soll der Energietransfer zwischen *zwei* benachbarten Chromophoren in *Dimer*-Modellsystemen untersucht werden. Eine Form, bei dem die Anregungsenergie strahlungsfrei ausgetauscht wird, ist der Förster-Resonanzenergietransfer (FRET) [34]. Die Phaseninformation der Wellenfunktion nach der Anregung geht dabei beim Energieübertrag verloren. Daher ist der Energietransfer *inkohärent*. Bei vorangegangenen Messungen anderer Gruppen zu FRET wurde bereits gezeigt, dass die Exziton-Diffusionslänge, die direkt mit dieser Art des Energieübertrags zwischen den Chromophoren zusammenhängt [35-37], wiederum von der Ordnung der Chromophore zueinander abhängig ist [36,38]. Die Dynamiken des Energietransfers sind hingegen völlig unbekannt. Neben dem Aufdecken dieser Dynamiken soll die Verwendung von relativ langen und leicht flexiblen Molekülen einen neuen Ansatz zur Untersuchung des Energietransfers darstellen. Die verwendeten Moleküle sind keine perfekten linearen Dipole und unterscheiden sich somit deutlich von starren Molekülen, welche von anderen Gruppen bisher verwendet wurden, um FRET zu untersuchen [39-45].

Ein weiterer wichtiger Aspekt dieser Arbeit liegt in der Untersuchung der kohärenten Kopplung (vgl. Abbildung 1.1). Bei diesem Mechanismus ist das Exziton aufgrund von starker elektronischer Kopplung der Chromophore delokalisiert. Die Phaseninformation der Wellenfunktion nach der Anregung bleibt daher über mehrere Chromophore erhalten, weshalb die Kopplung als *kohärent* bezeichnet wird. Bei starker Kopplung, können die angeregten Energieniveaus aufspalten, was zu einer Verschiebung der Absorptions- und Emissionsspektren führt. Die Kopplungsstärke ist abhängig von Abstand, Anzahl und Länge der koppelnden Chromophore. Die Notwendigkeit eines detaillierten mikroskopischen Verständnisses dieser Wechselwirkung ergibt sich aus der Tatsache, dass π -konjugierte Materialien in optoelektronischen Bauteilen dicht zusammengepackt werden und daher der Abstand zwischen den Chromophoren sehr gering ist [24,46,47]. Viele Gruppen beschreiben die spektrale Aufspaltung mit unterschiedlichsten Theorien: Als H-Aggregat [48,49], J-Aggregat [50], Excimer [44,51-53] – einer Kombination aus mehreren dieser Kopplungen [54-56] oder allgemeiner Dipol-Dipol Kopplung [57] –, oder physikalisches Dimer [58]. Diese Theorien werden dazu verwendet, die mit Ensemblespektroskopie gewonnenen experimentellen Ergebnisse zu beschreiben [51-53,59-61]. Das inhärente Problem dabei ist, dass solche Kopplungen in Polymerfilmen zusätzlich zum inkohärenten Energietransfer wie beispielsweise FRET auftreten können [62]. Außerdem ist es

nicht einfach, spektrale Signaturen der kohärenten Kopplung mit Ensemblespektroskopie aufzulösen, da ähnliche Veränderungen der spektroskopischen Parameter auch durch chemische Defekte [63,64] oder eine Verbiegung der Chromophore [27,65] verursacht werden können. Zusätzlich können nach Schindler *et al.* schon kleinste Änderungen in der räumlichen Position eines Exzitons auf einer Polymerkette die spektroskopischen Parameter stark beeinflussen [66]. Solch kleine Veränderungen können in Ensemblemessungen nicht aufgelöst werden.

Aus den oben genannten Gründen wird auch die kohärente interchromophore Kopplung in dieser Arbeit mithilfe von Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie an wohldefinierten Dimer-Modellsystemen untersucht. Die Abstandsabhängigkeit der Kopplungsstärke soll mit einem Set aus Modellsystemen mit variierendem Abstand zwischen den Chromophoren überprüft werden. Ein weiteres Modellsystem, welches aus drei Chromophoren besteht, erlaubt es, die Stärke der Kopplung bezüglich der Anzahl der koppelnden Chromophore zu untersuchen. Das daraus resultierende Messergebnis wird zusätzlich mit einer Simulation verglichen. Die Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie ermöglicht es zudem, Heterogenität und Dynamiken der kohärenten Kopplung aufzudecken. Mit der Kombination von Modellsystemen und Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie kann gezeigt werden, dass sich die Emission von gekoppelten Chromophoren dynamisch mit der Zeit ändern kann. Als Ursache für diese Dynamiken werden Fluktuationen in der Molekülstruktur und in der Exzitonlokalisation diskutiert, welche die interchromophore Kopplung beeinflussen können. Letztere wurde bereits von Aggarwal *et al.* mit wagenradähnlichen Makrozyklen untersucht, die einen formstabilen und konjugierten Ring besitzen [67]. Dabei wurde bei der Messung der Emissionspolarisation festgestellt, dass jedes emittierte Photon eine andere Polarisation besitzt. Jede Anregung des Moleküls kann zufällig auf beliebigen Teilen des konjugierten Rings lokalisieren. Obwohl die Makrozyklen ein symmetrisches System darstellen, wird deren Symmetrie bei jeder Photonenemission spontan gebrochen und die grundlegende statistische Unordnung in der Dynamik der Emission erst sichtbar.

Die Kombination aus Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie und wohldefinierten Modellsystemen liefert Einblicke in das fundamentale Verständnis von Wechselwirkungen zwischen Chromophoren. Allerdings bleiben langreichweitige Wechselwirkungen über mesoskopische Distanzen – wie inkohärenter Energietransfer über mehrere zehn Nanometer oder kohärente Kopplung zwischen vielen Chromophoren –, unzugänglich [37,68,69]. Deshalb werden im nächsten Schritt dieser Arbeit isolierte und aus mehreren Polymerketten bestehende Aggregate mithilfe von Einzelaggre-

gatspektroskopie untersucht und deren elektronische Eigenschaften mit denjenigen einzelner Ketten verglichen. Zu diesem Zweck werden kleine, morphologisch definierte und räumlich isolierte Aggregate einer bekannten Größe hergestellt, die den molekularen mesoskopischen Bereich zwischen einzelnen Polymerketten und einem Polymerfilm repräsentieren. Die Herstellung ist mithilfe von Lösungsmitteldampfbehandlung möglich und kann *in situ* mit Einzelmolekül- bzw. Einzelaggregatspektroskopie verfolgt und kontrolliert werden [17,38]. Durch diese Verfahren ist es möglich, gut geordnete Aggregate herzustellen. In dieser Arbeit soll somit die Frage beantwortet werden, ob der durch die Ordnung induzierte effiziente Energietransfer zu Einzelphotonenemission von Aggregaten führen kann.

Die vorliegende Arbeit ist in folgender Form gegliedert:

Kapitel 2 fasst die wichtigsten Grundlagen zusammen, die für das Verständnis dieser Dissertation notwendig sind. Diese bestehen aus der Absorption und der Emission von Molekülen, einer Einführung in π -konjugierte Systeme sowie verschiedener Arten der Kopplung zwischen Chromophoren.

Die für die Arbeit verwendeten Materialien, die Probenherstellung sowie die Lösungsmitteldampfbehandlung werden in Kapitel 3 vorgestellt. Anschließend folgt eine Einführung in die Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie und eine Erklärung der für diese Arbeit nötigen Messmethoden.

Die Präsentation der Messergebnisse beginnt in Kapitel 4 mit den π -konjugierten Dimer-Modellsystemen. Im ersten Kapitelabschnitt werden diese auf ihre Struktur und auf charakteristische optische Eigenschaften untersucht. Anschließend wird mit diesen Dimeren FRET auf kurzen (Millisekunden) und langen (Sekunden) Zeitskalen gezeigt. Im letzten Abschnitt des Kapitels werden die Modellsysteme dazu verwendet, um die kohärente Kopplung sowie deren Heterogenität und Dynamik aufzudecken.

In Kapitel 5 wird der Schritt hin zu Polymeraggregaten gemacht. Anfangs wird deren Herstellung beschrieben, um diese im Anschluss bezüglich ihrer Morphologie untersucht zu untersuchen. Bei der Betrachtung einzelner Aggregate zeigt sich, dass effizienter Energietransfer sogar zu Einzelphotonenemission führt.

Abschließend werden in Kapitel 6 alle in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse zusammengefasst und Ausblicke für zukünftige Forschungsprojekte gegeben.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen und die Theorie, die für das Verständnis dieser Arbeit und die damit verbundenen Experimente und Ergebnisse nötig sind, erläutert. Zuerst werden Absorptions- und Emissionseigenschaften von Molekülen und daraufhin π -konjugierte Systeme betrachtet. Im Anschluss werden Wechselwirkungen zwischen konjugierten Teilbereichen in Form von Energietransfer und Kopplungsmechanismen diskutiert.

2.1 Absorption und Emission

Zu Beginn dieser Arbeit soll die elektromagnetische Anregung im Molekül erklärt werden. Durch die Absorption wird ein Elektron aus dem Grundzustand S_0 in einen angeregten Zustand S_i ($i = 1, 2, 3, \dots$) angehoben. Der Übergang zurück in den Grundzustand erfolgt dabei meist unter Aussendung eines Photons.

Die Absorption oder Emission von Licht ist mit einem elektronischen Übergang des Moleküls verbunden. In Abbildung 2.1 ist dies schematisch dargestellt. Eine elektromagnetische Anregung bewirkt, dass ein Elektron vom Grundzustand in einen energetisch höheren angeregten Zustand angehoben wird. Dies führt zu einer Änderung der Ladungsverteilung zwischen den Atomkernen im Molekül und somit zur Änderung der Kernabstände. In Abbildung 2.1 ist dies als eine Verschiebung des Potentials auf der x -Achse zu sehen. Nach der *Born-Oppenheimer Näherung* kann bei einem elektronischen Übergang die Kernbewegung ($\sim 10^{-12}$ s) vernachlässigt werden, da diese deutlich langsamer als die Elektronenbewegung ($\sim 10^{-15}$ s) ist [70]. In Abbildung 2.1 sind daher sowohl die Absorptions- als auch die Emissionslinien senkrecht dargestellt. Jedes Molekül besitzt zusätzlich Schwingungs- bzw. Vibrationsniveaus. Eine Anregung in einen höheren elektronischen Zustand kann daher auch einen höher angeregten vibronischen Endzustand zur Folge haben. Welcher dieser Zustände besetzt wird, hängt von der Kompatibilität der beiden Wellenfunktionen ab. Je stärker die Überlappung dieser ist, desto wahrscheinlicher ist ein Übergang. Diese Wahrscheinlichkeit – und somit auch die Intensität für den jeweiligen Übergang – kann mit dem *Franck-Condon-Prinzip* berechnet werden. Wird ein Zustand $v_1 \neq 0$ angeregt, zerfällt er strahlungslos durch interne Relaxation in den Vibrationsgrundzustand ($v_1 = 0$). Unter Aussendung eines Photons relaxiert das Elekt-

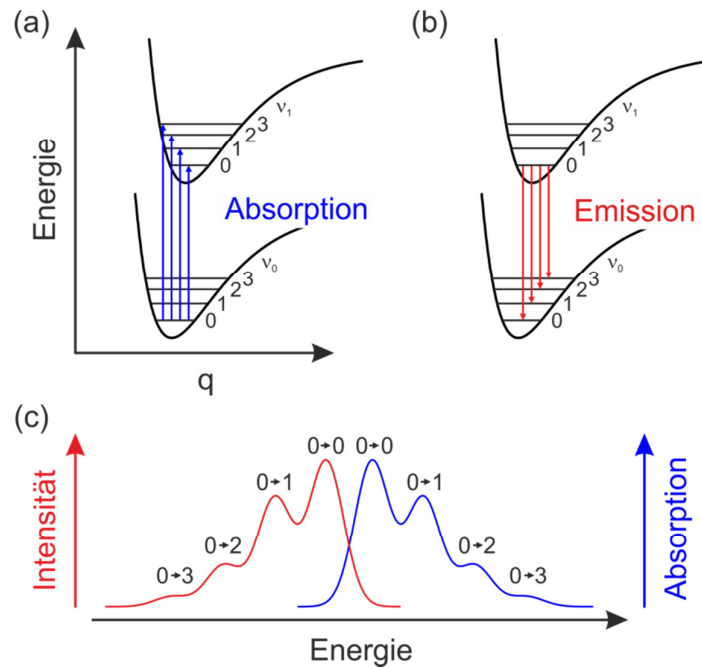


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der (a) Absorption und der (b) Emission von Molekülen. Die spezifischen Potentialkurven vom Grundzustand und vom ersten angeregten Zustand (energetisch höher) sind als Funktion der verallgemeinerten Konfigurationskoordinaten q aufgetragen. Die Schwingungsniveaus v_i sind waagrecht im jeweiligen Potential dargestellt. (c) Schematische Darstellung eines typischen Absorptions- und Emissionsspektrums als Funktion der Energie. Dabei ist der jeweilige vibronische Anfangs- und Endzustand angegeben. Der energetische Unterschied der beiden Maxima der Spektren entspricht der Stokes-Verschiebung.

ron von hier aus in den elektronischen Grundzustand. Dieser Vorgang wird als *Fluoreszenz* bezeichnet. Welcher der vibronische Endzustand der Emission ist, gibt wieder das Franck-Condon-Prinzip an. Auch im elektronischen Grundzustand zerfällt der angeregte vibronische Zustand wieder strahlungslos. Durch den Absorptions- und Emissionsprozess ergibt sich ein charakteristisches Spektrum, das in Abbildung 2.1 (c) zu sehen ist. Die Verschiebung der Wellenlänge der beiden Maxima ist als *Stokes-Verschiebung* bekannt [71-73].

Im *Jablonski-Diagramm* (vgl. Abbildung 2.2) wird ein Zwei-Elektronen-System mit zusätzlichem Elektronenspin in die Beschreibung der Absorption und Emission mit einbezogen. Der elektronische Grundzustand ist mit zwei Elektronen unterschiedli-

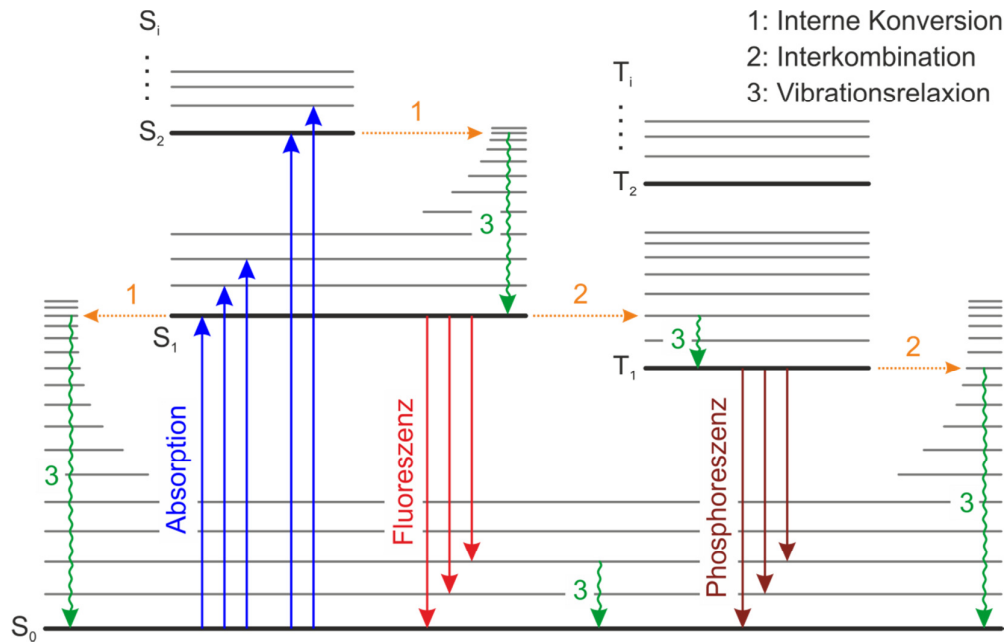


Abbildung 2.2: Das Jablonski-Diagramm zeigt ein typisches Termschema mit Singulett-Zuständen (S_i) und Triplett-Zuständen (T_i) sowie deren vibronischen Zuständen eines Moleküls. Zu sehen sind Absorption (blau), strahlende Übergänge wie Fluoreszenz (rot) und Phosphoreszenz (braun) sowie die nichtstrahlenden Übergänge interne Konversion (1, orange), Interkombination (2, orange) und Vibrationsrelaxation (3, grün).

cher Spinkonfigurationen besetzt. Dieser wird als *Singulett-Grundzustand* S_0 bezeichnet. Wird eines der beiden Elektronen in einen energetisch höheren Zustand angeregt, bildet sich ein Elektron-Loch-Paar. Dieses Quasiteilchen wird *Exziton* genannt. In organischen Halbleitern sind diese stark lokalisiert, haben typische Bindungsenergien von ungefähr 1 eV und werden als *Frenkel-Exzitonen* bezeichnet [74]. Bei einer Anregung in höhere elektronische Zustände relaxiert das Elektron nach *Kashas Regel* schnell ($\sim 10^{-12}$ s) in den vibronischen Grundzustand des ersten angeregten Zustands [70]. Die überschüssige Energie wird dabei meist nichtstrahlend in Form von Wärme an die Umgebung abgegeben, zum Beispiel über Molekülschwingungen. Der Übergang vom ersten angeregten Singulett-Zustand S_1 in den Singulett-Grundzustand S_0 ist strahlend in Form von Fluoreszenz möglich. Ein weiterer Prozess ist die strahlungslose Interkombination. Dabei kehrt sich der Spin des angeregten Elektrons um und bildet einen energetisch niedrigeren Triplett-Zustand (T_i).

Dieser Prozess ist zwar spinverboten, aufgrund von Spin-Bahn-Kopplung aber dennoch möglich. Folglich ist auch der Übergang vom ersten angeregten Triplett-Zustand in den Singulett-Grundzustand dipolverboten. Im Vergleich zum dipoleraulauten Übergang vom ersten angeregten Singulett-Zustand hat dieser eine wesentlich längere Lebensdauer und heißt *Phosphoreszenz*. Durch das Einbringen von schweren Atomen in ein Molekül, und einer dadurch verstärkten Spin-Bahn-Kopplung, kann die Phosphoreszenzemission erhöht werden [75,76]. Von den angeregten Zuständen kann die Anregungsenergie auch strahlungslos relaxieren. Dies kann wieder durch interne Konversion bzw. Interkombination und Vibrationsrelaxation oder auch durch andere Quenchingprozesse (fluoreszenzlöschende Prozesse) gesehen. Beispiele hierfür sind die Wechselwirkung mit Phononen, Radikalen und Ladungen in der Umgebung oder deren Energieübertrag auf andere Moleküle wie beispielsweise Sauerstoff [70,77]. Die Emission von Photonen wird allgemein unter den Begriff *Photolumineszenz* zusammengefasst.

Die Zeit, in der sich das Molekül im angeregten Singulett-Zustand S_1 befindet bis hin zur spontanen Emission in den Singulett-Grundzustand S_0 , wird als *Fluoreszenzlebensdauer* τ_f bezeichnet. Diese lässt sich berechnen aus [70]

$$\tau_f = \frac{1}{k_r + k_{nr}} \quad . \quad (2.1)$$

Dabei bezeichnet k_r die strahlende bzw. radiative Rate und k_{nr} die nichtstrahlende Rate vom angeregten Singulett-Zustand S_1 in den Singulett-Grundzustand S_0 .

Eine wichtige Größe zum Beschreiben eines fluoreszierenden Moleküls, die sich aus den Zerfallsraten berechnen lässt, ist die *Quantenausbeute* (QY^1) [70]

$$QY = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \quad . \quad (2.2)$$

Diese gibt an, welcher Anteil des absorbierten Lichts wieder strahlend abgegeben wird. Typischerweise wird die Quantenausbeute in Prozent angegeben.

¹ Quantum yield (englisch)

2.2 π -konjugierte Systeme

Die in dieser Arbeit verwendeten Polymere und Modellsysteme zeigen aufgrund ihrer delokalisierten Elektronensysteme Halbleitereigenschaften. In diesen Materialien reihen sich Kohlenstoffatome aneinander, alternierend mit Einfach- und Doppel- bzw. Dreifachbindungen. Dabei bilden sich Doppelbindungen durch sp^2 -Hybridorbitale und Dreifachbindungen durch sp -Hybridorbitale. In Abbildung 2.3 wird am Beispiel des Benzol-Moleküls die Entstehung eines delokalisierten Elektronensystems gezeigt. In diesem Fall bilden die drei sp^2 -Hybridorbitale zwei σ -Bindungen mit benachbarten Kohlenstoffatomen und eine σ -Bindung mit Wasserstoffatom in der x - y Ebene aus (vgl. Abbildung 2.3 (a)). Das nicht hybridisierte p_z -Orbital steht senkrecht zu dieser Ebene (vgl. Abbildung 2.3 (b)). Durch eine Überlappung dieser Orbitale entsteht eine π -Bindung. Da sich die Elektronen dadurch nicht mehr einzelnen Kohlenstoffatomen zuordnen lassen, spricht man von einem *delokalisierten π -System* (vgl. Abbildung 2.3 (c)). Eine Überlappung von p_z -Orbitalen mehrerer Kohlenstoffatome wie im Beispiel des Benzol-Moleküls wird als *Konjugation* bezeichnet. Ein π -Elektronensystem führt außerdem zur Aufspaltung in ein bindendes und ein antibindendes Orbital. Das Bindende wird als HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) bezeichnet, was dem am höchsten besetzte Molekülorbital entspricht. Die Bezeichnung für das antibindende Orbital lautet LUMO (Lowest Unoc-

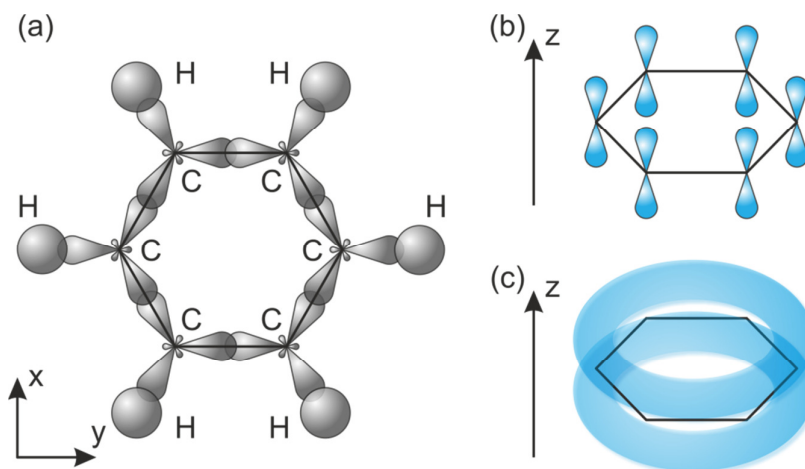


Abbildung 2.3: (a) Anordnung der sp^2 -Hybridorbitale der sechs Kohlenstoff Atome des Benzol-Moleküls in der x - y Ebene. (b) Die sechs dazugehörigen p_z -Orbitale und (c) das π -konjugierte System der π -Elektronen.

cupied Molecular Orbital), also das niedrigste unbesetzte Molekülorbital. Durch diese Aufspaltung entsteht eine Energielücke zwischen HOMO und LUMO.

Theoretisch kann sich die Delokalisierung bei den in dieser Arbeit verwendeten π -konjugierten Polymerketten über das gesamte Molekül erstrecken. Durch Verbiegung, Verdrehung oder auch chemische Defekte der Polymerkette kann diese Delokalisierung aber unterbrochen werden [18,19,64,78-80]. Dadurch entstehen einzelne konjugierte Segmente entlang des Polymerrückgrats, sogenannte *Chromophore*, welche die spektroskopischen Eigenschaften der Polymerkette bestimmen. Analog zum quantenmechanischen Modell des Potentialkastens wird durch die Länge des π -konjugierten Teilbereichs, also der Länge des Chromophors, die Energielücke zwischen HOMO und LUMO bestimmt [70]. Je kürzer das Chromophor daher ist, desto größer wird die Energiedifferenz. Eine π -konjugierte Polymerkette kann folglich als eine Aneinanderreihung von Chromophoren mit unterschiedlichen Energielücken zwischen HOMO und LUMO gesehen werden, was in Abbildung 2.4 dargestellt ist [19,66,81,82].

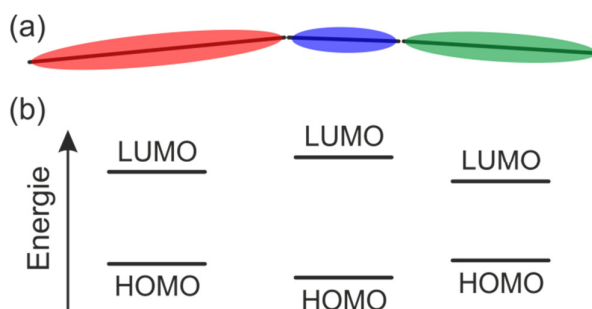


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung einer (a) Polymerkette mit drei Chromophoren unterschiedlicher Länge und (b) den Energieniveaus von HOMO und LUMO.

Wie bereits in Kapitel 2.1 am Beispiel eines Moleküls erklärt wurde, kann aufgrund von Lichtabsorption ein Elektron eines Chromophors in einem höheren Energiezustand angeregt werden. Dadurch entsteht ein Exziton, welches in einem Bereich des Chromophors lokalisieren kann [1,2]. Dieses Exziton kann sich auf dem konjugierten Segment bewegen [83] oder es migriert zu einem anderen Chromophor auf derselben (intramolekular) oder einer anderen Polymerkette (intermolekular). Für den Energie-

transfer ist eine Kopplung zwischen den Chromophoren nötig [84]. Diese Kopplung soll im folgenden Abschnitt erklärt werden.

2.3 Kopplung zwischen Chromophoren

Konjugierte Polymere können als multichromophore Systeme gesehen werden, in denen die einzelnen Chromophore miteinander wechselwirken können. Diese Wechselwirkungen können starken Einfluss auf die spektroskopischen Eigenschaften einer Polymerkette haben. Im folgenden Abschnitt werden verschiedene Energietransfer und Kopplungsmechanismen zwischen Chromophoren vorgestellt.

2.3.1 Förster-Resonanzenergietransfer

Der Förster-Resonanzenergietransfer (FRET) beschreibt den nichtstrahlenden Übertrag von Energie zwischen zwei Chromophoren, wobei das energieabgebende Chromophor als Donor und das energieaufnehmende Chromophor als Akzeptor bezeichnet wird. Der Energieübertrag findet über eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung statt (vgl. Abbildung 2.5 (a)) [34]. Donor und Akzeptor sind dabei schwach miteinander gekoppelt und die Anregungsenergie bzw. das Exziton ist erst am Donor und nach dem Energietransfer am Akzeptor lokalisiert. Beim Energieübertrag bleibt die Phase der Wellenfunktion nicht erhalten, daher spricht man von einem *inkohärenten* Energietransfer [85,86]. Die Energietransferrate k_{FRET} lässt sich mit folgender Formel berechnen:

$$k_{\text{FRET}} = \frac{1}{\tau_{\text{d0}}} \left(\frac{R_0}{r} \right)^6 . \quad (2.3)$$

Dabei ist τ_{d0} die Fluoreszenzlebensdauer des Donors ohne Einfluss des Akzeptors, r der Abstand der beiden Dipole und R_0 ist der Försterradius. Dieser bewegt sich typischerweise in der Größenordnung von einigen Nanometern und gibt den Abstand an, bei dem die Effizienz des Energietransfers 50 % beträgt [70,73]

$$R_0 = 8,79 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{Q_0 \cdot \kappa^2 \cdot J}{n^4} . \quad (2.4)$$

Q_0 ist die Quantenausbeute des Donors, wiederum ohne Einfluss des Akzeptors, n der Brechungsindex des umgebenden Mediums und J das Überlappintegral zwischen Donoremissions- und Akzeptorabsorptionsspektrum (vgl. Abbildung 2.5 (b)). Der Orientierungsfaktor κ^2 berechnet sich aus der Formel

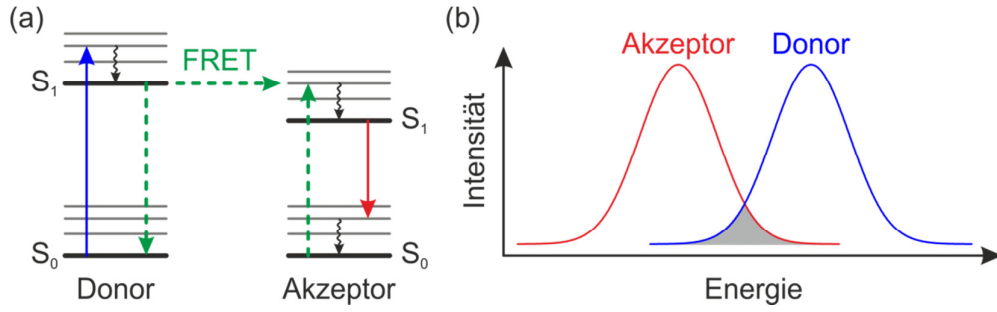


Abbildung 2.5: (a) Schematische Darstellung des Förster-Resonanzenergietransfers (FRET). Dabei wird Energie strahlungslos vom Donor auf den Akzeptor übertragen. (b) Der hellgraue Bereich zeigt die spektrale Überlappung des Donor- und Akzeptorspektrums der für den Energietransfer nötig ist.

$$\kappa^2 = (\cos \theta_{DA} - 3 \cos \theta_D \cos \theta_A)^2 . \quad (2.5)$$

θ_{DA} ist der Winkel zwischen dem Übergangsdipolmoment des Donors und dem des Akzeptors. Die Winkel θ_D und θ_A werden zwischen der Ausrichtung der jeweiligen Dipolmomente und ihrer Verbindungslinie aufgespannt (vgl. Abbildung 2.6 (a)). Der Orientierungsfaktor κ^2 kann dabei Werte zwischen 0 und 4 annehmen. Ein Spezialfall ergibt sich, wenn die beiden Dipole senkrecht übereinander liegen. Dadurch nimmt κ^2 einen Wert von 0 an. Der Orientierungsfaktor wird maximal bei einer Anordnung hintereinander auf einer Linie und 1 bei paralleler Anordnung nebeneinander (vgl. Abbildung 2.6 (b)) [70].

Mit dem Förstermodell können viele richtige Vorhersagen über den Energietransfer gemacht werden. In Gleichung (2.3), die der Bestimmung der Energietransferrate k_{FRET} dient, steckt jedoch die Annahme punktförmiger Dipolmomente. Für Chromophore ist die genaue Berechnung dieser nicht möglich, da es sich um ausgedehnte Systeme von mehreren Wiederholeinheiten des Polymerrückgrats handelt, also der Abstand zwischen ihnen in der Regel kleiner ist als ihre Länge [87,88]. Es gibt jedoch bereits Arbeiten, die das Modell des Energietransfers diesbezüglich anpassen [86,89]. Aufgrund der starken Abstandsabhängigkeit des Förster-Resonanzenergietransfers ($\propto 1/r^6$) wird dieses Modell speziell in der Biophysik und in der Biochemie dazu verwendet, Vorgänge unterhalb des Auflösungsvermögens von klassischen optischen Mikroskopen darzustellen und molekulare Dynamiken aufzulösen [90-92].

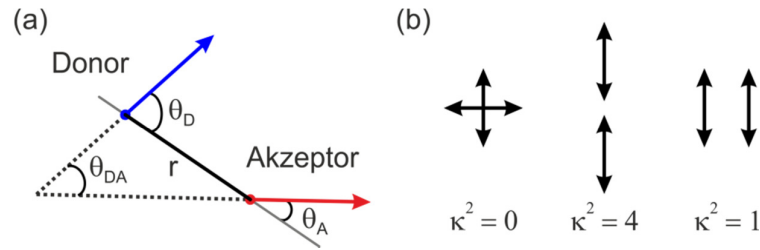


Abbildung 2.6: (a) Geometrische Anordnung zum Berechnen des Orientierungsfaktors κ^2 . Zu sehen sind der Winkel θ_{DA} zwischen dem Übergangsdipolmoment des Donors und dem des Akzeptors, der Abstand r zwischen den beiden Punktdipolen und die Winkel θ_D und θ_A die zwischen der jeweiligen Ausrichtung der Dipolmomente und ihrer Verbindungslinie aufgespannt sind. (b) Beispiele für κ^2 -Werte dreier Anordnungen der Dipolmomente.

Ein Spezialfall des Förster-Resonanzenergietransfers ist der sogenannte *homo*-FRET, bei dem sowohl Donor als auch Akzeptor aus demselben Molekül oder Chromophor bestehen. Aufgrund der gleichen Spektren und Fluoreszenzlebensdauern sind diese nur durch die Richtung der Polarisation des emittierten Lichts zu unterscheiden [93]. Um die Dynamiken und Richtungen des Energietransfers genauer zu untersuchen, werden in dieser Arbeit Modellsysteme aus zwei gleichen, miteinander verbundenen Chromophoren verwendet. Diese werden im Kapitel 3.1.2 noch genauer vorgestellt.

2.3.2 Singulett-Singulett-Annihilation

Singulett-Singulett-Annihilation² (SSA) beschreibt eine Löschung eines angeregten Zustandes aufgrund von Förster-Resonanzenergietransfer (vgl. Abbildung 2.7) [70]. Sowohl Donor als auch Akzeptor befinden sich im angeregten Zustand S_1 . Findet ein Energietransfer statt, so relaxiert das Elektron des Donors strahlungsfrei in den Grundzustand S_0 und gleichzeitig wird das Elektron des Akzeptors in einen höheren Zustand S_i angeregt, von dem wiederum eine strahlungslose Relaxation in den ersten angeregten Zustand S_1 erfolgt. Die SSA beschreibt also einen Vorgang, bei dem von zwei Exzitonen nur eines erhalten bleibt, ohne dabei ein Photon auszusenden.

² *annihilatio* (lateinisch): das Zunichtemachen

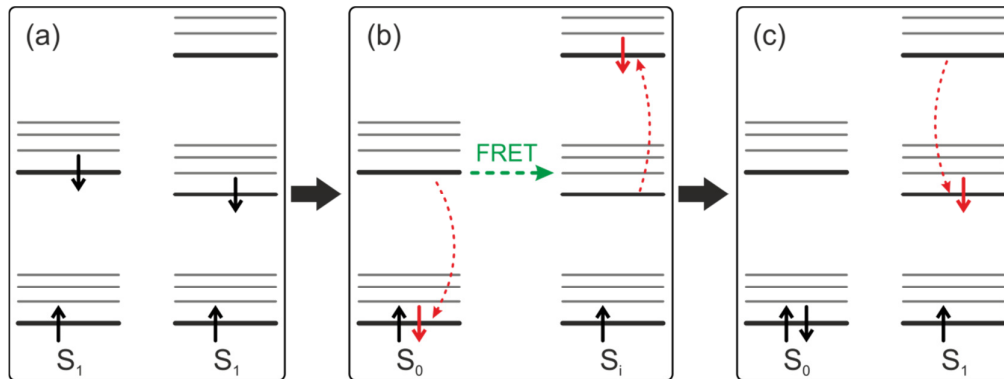


Abbildung 2.7: Darstellung der Elektronenkonfiguration von Donor (jeweils links) und Akzeptor (jeweils rechts) bei der Singulett-Singulett-Annihilation. S_n gibt an, in welchem exzitonischen Zustand sich das Elektronenpaar (schwarze bzw. rote Pfeile) befindet. Der Pfeil nach oben bedeutet „Spin-Up“ und der Pfeil nach unten „Spin-Down“. **(a)** Sowohl Donor als auch Akzeptor befinden sich im ersten angeregten Zustand (S_1). **(b)** Energie wird aufgrund von Förster-Resonanzenergietransfer nichtstrahlend übertragen. **(c)** Nichtstrahlende Relaxation überführt das Elektron des Akzeptors in den ersten angeregten Zustand S_1 .

Dies ist auch ein möglicher Energietransferprozess in π -konjugierten Polymerketten [33]. Absorbieren beispielsweise alle Chromophore eines Polymers ein Photon, so befinden sie sich danach im angeregten Zustand. Sind die SSA-Effizienz und die damit verbundene FRET-Rate hoch, so kann dies zum Energietransfer auf nur wenige Chromophore oder sogar zu einem einzelnen Chromophor führen. Letztendlich kann durch SSA die Emission eines einzelnen Photons die Folge sein. Dieser Effekt wurde bereits für Systeme, die aus zwei Chromophoren bestehen, von Hofkens *et al.* gezeigt [33]. In dieser Arbeit soll geklärt werden, ob effiziente SSA sogar in großen, aus mehreren Polymerketten bestehenden Aggregaten, zu einer Einzelphotonenemission führen kann.

2.3.3 Dexter-Energietransfer

Eine weitere Form des Energieübertrags ist der Dexter-Energietransfer [94,95]. Im Vergleich zum Förster-Resonanzenergietransfer ist dieser für noch kleinere Abstände zwischen Donor und Akzeptor zu beobachten ($< 5 \text{ \AA}$) und basiert auf einem Elektronenaustausch. Voraussetzung dafür ist eine Überlappung der jeweiligen Elektronen-

orbitale. Es ergibt sich für die Energietransferrate k_{Dexter} eine exponentielle Abhängigkeit vom Abstand r mit

$$k_{\text{Dexter}} \propto J \cdot e^{-\frac{2r}{L}} . \quad (2.6)$$

Hierbei ist J das Überlappintegral und L die Summe der *Van-der-Waals-Radien*³ von Donor und Akzeptor [96]. Der Dexter-Energietransfer beruht – im Gegensatz zu FRET – nicht auf dem Absorptionsquerschnitt des Akzeptors oder der Quantenausbeute des Donors, sondern vielmehr auf dem direkten Austausch von Elektronen.

2.3.4 Kohärente Kopplung zwischen Chromophoren

Ein Effekt, der die spektroskopischen Eigenschaften wie das Absorptions- und das Emissionsverhalten von π -konjugierten Polymeren stark verändert, ist die Aggregation. Diese kann zwischen mehreren Molekülen oder Polymerketten (intermolekular) oder innerhalb einer einzelnen Polymerkette (intramolekular) auftreten. Im angeregten Zustand entsteht aufgrund von starker elektronischer Kopplung der Chromophore eine Delokalisierung der Anregungsenergie. Man spricht auch von *kohärenter Kopplung* zwischen den Chromophoren, da die Phase der Wellenfunktion nach der Anregung erhalten bleibt [97-99].

2.3.4.1 H- und J-Aggregat

In diesem Abschnitt wird ein *Dimer* als Modellsystem herangezogen. Die einfachste Betrachtung ist es, den Abstand zweier identischer Moleküle (oder identische Chromophore) so stark zu verkleinern, dass Kopplung, aber keine chemische Bindung (chemisches Dimer), zwischen ihnen entsteht. Die einzige signifikante Wechselwirkung im Grundzustand soll die Van-der-Waals-Kraft darstellen [73,77,100]. Bei der kohärenten Kopplung spalten sich die Energieniveaus des Dimers energetisch auf. Diese Theorie der aufgespaltenen Energieniveaus wurde von Davydov in molekularen Kristallen erarbeitet [101]. Im Folgenden wird die Aufspaltung der Zustände nach dem Modell von Kasha *et al.* betrachtet [100].

Die Grundzustandswellenfunktion ψ_G wird angenommen als [73,100]

$$\psi_G = \psi_1 \psi_2 . \quad (2.7)$$

Dabei sind ψ_1 und ψ_2 die Wellenfunktionen des Grundzustands der beiden nicht gekoppelten und identischen Moleküle (bzw. Chromophore) 1 und 2 (vgl. Abbildung

³ Kugelsphäre, die den dreidimensionalen Raumbedarf von nicht gebundenen Atomen angibt

2.8). Sie werden als bekannt angenommen und sollen reell sein. Der Hamiltonoperator H eines Dimers kann geschrieben werden als

$$H = H_1 + H_2 + V_{12} , \quad (2.8)$$

wobei H_1 und H_2 die Hamiltonoperatoren der beiden isolierten Moleküle sind. V_{12} stellt den intermolekularen Wechselwirkungsterm dar und ist der Grund, weshalb ψ_G nicht die Eigenfunktion des Hamiltonoperators H ist. Daraus ergibt sich die Grundzustandsenergie für das Dimer

$$E_G = E_1 + E_2 + \langle \psi_1 \psi_2 | V_{12} | \psi_1 \psi_2 \rangle . \quad (2.9)$$

Hier sind E_1 und E_2 die Energien für die Wellenfunktionen ψ_1 und ψ_2 , wobei für identische Moleküle $E_1 = E_2$ gilt. Der Coulomb-Term der Grundzustände $W = \langle \psi_1 \psi_2 | V_{12} | \psi_1 \psi_2 \rangle$ verringert dabei die Grundzustandsenergie des Dimers ($W < 0$).

Auch der erste angeregte Zustand ist für beide Moleküle energetisch gleich ($E_1^* = E_2^*$), wobei ψ_1^* und ψ_2^* deren Wellenfunktionen sind. Gilt für den Wechselwirkungsterm $V_{12} = 0$, so haben die beiden Linearkombinationen $\psi_1^* \psi_2$ und $\psi_1 \psi_2^*$ dieselbe Energie, und die Anregung wird auf dem jeweiligen Molekül lokalisiert bleiben. Diese Entartung wird für den Fall $V_{12} \neq 0$ aufgehoben. Wie weit sich beide Energieniveaus aufspalten, hängt vom Wechselwirkungsterm V_{12} ab. Quantenmechanisch ergibt sich für den ungestörten Fall

$$\psi_E = c_1 \psi_1^* \psi_2 + c_2 \psi_1 \psi_2^* . \quad (2.10)$$

Durch diese Linearkombination beschreibt die Wellenfunktion ψ_E die Teilung der Anregungsenergie. Bei identischen Molekülen gilt für die Koeffizienten $|c_1| = |c_2| = 1/\sqrt{2}$. Wird das System gestört ($V_{12} \neq 0$), so gilt für den angeregten Zustand des Dimers

$$E_{\pm} = E_1^* + E_2 + W^* \pm \beta . \quad (2.11)$$

Dabei ist

$$W^* = \langle \psi_1^* \psi_2 | V_{12} | \psi_1^* \psi_2 \rangle = \langle \psi_1 \psi_2^* | V_{12} | \psi_1 \psi_2^* \rangle \quad (2.12)$$

die Coulomb-Wechselwirkungsenergie der Ladungsverteilungen des angeregten Zustands von Molekül 1 mit dem Grundzustand von Molekül 2 (und umgekehrt). Die resonante Wechselwirkungsenergie

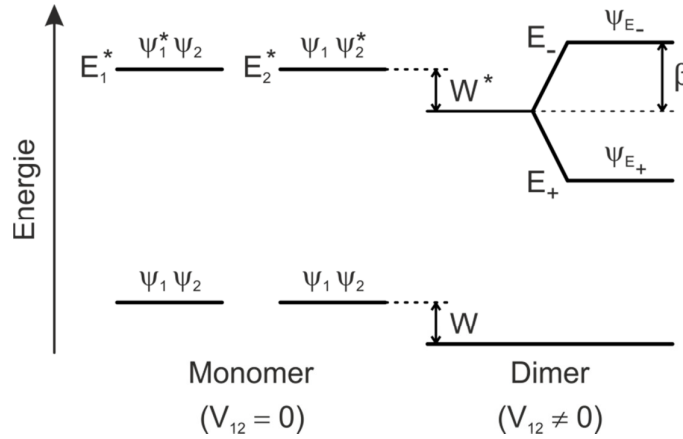


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der Aufspaltung des angeregten Zustandes eines physikalischen Dimers. Links sind die Energieniveaus zweier identischer Moleküle 1 und 2 im ungestörten Fall ($V_{12} = 0$) zu sehen. Die angeregten Zustände E_1^* und E_2^* wechselwirken ($V_{12} \neq 0$) und es entsteht ein System gemeinsamer Zustände. Dies bewirkt eine Aufspaltung in die Energieniveaus E_+ und E_- um 2β . Die Grundzustandsenergie und der angeregte Zustand des Dimers werden durch die Coulomb-Wechselwirkungsterme W und W^* energetisch abgesenkt.

$$\beta = \langle \psi_1^* \psi_2 | V_{12} | \psi_1 \psi_2^* \rangle \quad (2.13)$$

beschreibt die energetische Aufspaltung der Zustände E_+ und E_- . Für deren Wellenfunktionen ergeben sich

$$\psi_{E_{\pm}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1^* \psi_2 \pm \psi_1 \psi_2^*) . \quad (2.14)$$

Die stationären Zustände $\psi_{E_{\pm}}$ beschreiben die Tatsache, dass die Anregungsenergie zu jeder Zeit von beiden Molekülen geteilt wird [73,77,100].

Neben dem Wechselwirkungsterm V_{12} der beiden Moleküle hängt der Grad der energetischen Aufspaltung auch von der Orientierung der Dipolmomente zueinander ab. Die erlaubten Dipolübergänge vom Grundzustand E_G in die Energieniveaus E_+ und E_- werden durch das Übergangsdipolmoment \mathbf{M}_{\pm} beschrieben durch

$$\begin{aligned}
\mathbf{M}_{\pm} &= \langle \psi_G | e\mathbf{r} | \psi_{E_{\pm}} \rangle \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} (\mathbf{M}_1 \pm \mathbf{M}_2) \quad .
\end{aligned}
\tag{2.15}$$

\mathbf{M}_1 und \mathbf{M}_2 sind die Dipolmomente der beiden Moleküle 1 und 2. Für bestimmte Orientierungen der Moleküle zueinander und die antiparallele Ausrichtung der einzelnen Dipolmomente, wird der Übergang zwischen den Energieniveaus dipolverboden, d.h. \mathbf{M}_+ oder \mathbf{M}_- verschwinden (vgl. Abbildung 2.9). Dies führt dazu, dass sich der erlaubte Übergang im Dimer energetisch zum Übergang im Monomer verschiebt [70,73,77].

Bei Molekülen oder Chromophoren, die nebeneinander parallel liegen, spricht man von einer *H-Aggregation*⁴ oder *H-Kopplung* eines Dimers (vgl. Abbildung 2.9 (a)) [100]. Die einzelnen Dipole sind entweder parallel (E_-) oder antiparallel (E_+) zueinander. Im letzteren Fall löschen diese sich gegenseitig aus, und das Übergangsdipolmoment verschwindet. Dies führt zu einer Blauverschiebung (hypsochromer Effekt) der Anregung, also einer Verschiebung hin zu kürzeren Wellenlängen bzw. höheren Energien im Vergleich zum Monomer. Bis auf wenige Ausnahmen [102] wird eine Emission aus diesem Energieniveau nicht beobachtet [70]. Stattdessen findet eine schnelle Relaxation in den Zustand E_+ statt, dessen Übergang in den Grundzustand dipolverboden ist. Allerdings kann Kashas Modell mit zwei Energieniveaus nicht uneingeschränkt auf organische Moleküle übertragen werden, da in diesen Systemen elektronische Übergänge auch mit intramolekulare Vibrationen koppeln können [5]. Die Gruppe um Spano *et al.* hat das Bild des H-Aggregats zusätzlich um die Kopplung an Molekül- bzw. Gitterschwingungen (Phononen) erweitert [103,104] (vgl. Abbildung 2.10). Bei $T = 0$ ist der 0-0 Übergang, also der Übergang vom vibronischen Grundzustand von E_+ in den vibronischen Grundzustand von E_G dipolverboden [70,105-107]. Aufgrund von thermischer Aktivierung bei $T > 0$ kann dieser Übergang dennoch beobachtet werden [48,104,106,108]. Durch nicht perfekt zueinander ausgerichtete Dipole, wie es in realen Systemen vorkommen kann, ist der 0-0 Übergang nach Spano *et al.* auch bei tiefen Temperaturen theoretisch möglich [106]. Dies kann dazu genutzt werden, die Ordnung von Polymerfilmen oder Aggregaten zu bestimmen [109]. Außerdem sind die einzelnen Übergänge des Aggregatspektrums im Vergleich zum Monomerspektrum verbreitert, da die Vibrationsmoden der einzelnen Moleküle miteinander koppeln können [73]. Die H-Kopplung führt aufgrund

⁴ Hypsochromer Effekt

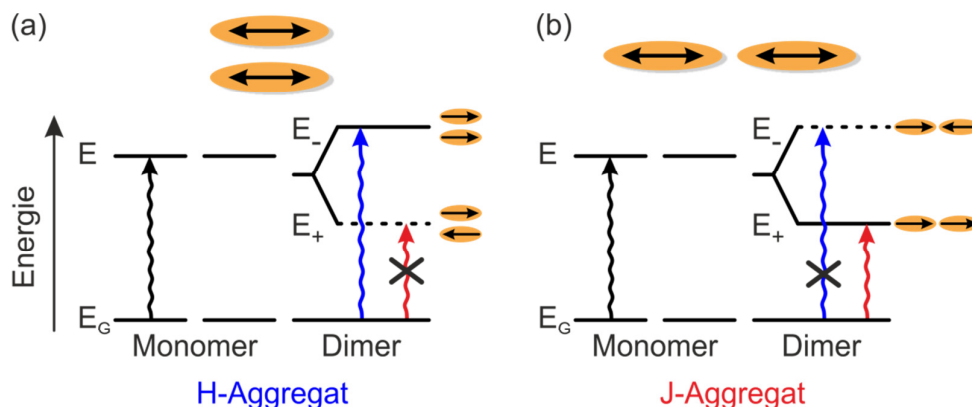


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung unterschiedlicher Geometrien physikalischer Dimere. (a) Beim H-Aggregat sind die Dipole der Moleküle parallel und nebeneinander angeordnet. (b) Das J-Aggregat zeigt eine Anordnung auf einer Linie hintereinander. Die Dipolmomente der einzelnen Moleküle sind rechts neben den aufgespaltenen Energieniveaus des Dimers gezeigt. Durch deren antiparallele Anordnung werden diese Übergänge dipolverboten (durchgestrichen), was eine Blau- bzw. Rotverschiebung (H- bzw. J-Aggregat) der Anregung im Vergleich zum Monomer zur Folge hat.

des sehr geringen Übergangsdipolmoments und der dadurch niedrigen strahlenden Rate zusätzlich zu einer Erhöhung der Fluoreszenzlebensdauer [4,48].

Eine weitere besondere Anordnung des Dimers ist gegeben, wenn die einzelnen Moleküle oder Chromophore auf einer Linie hintereinander angeordnet sind. Diese Konfiguration wird als *J-Aggregat*⁵ bezeichnet (vgl. Abbildung 2.9 (b)) [100,110,111]. Auch in diesem Fall hebt sich das Übergangsdipolmoment auf, wenn die Dipole der einzelnen Moleküle antiparallel sind (E_-). Dadurch ist die Anregung in dieses Niveau dipolverboten und das Spektrum sowohl in Absorption als auch in Emission zu niedrigeren Energien bzw. höheren Wellenlängen verschoben (bathochromer Effekt⁶). Durch das im Vergleich zum Monomer größere Übergangsdipolmoment des E_+ -Niveaus ergibt sich generell eine höhere Emissionsintensität des Dimers und auch das Verhältnis der Intensität des 0-0 Übergangs zu der des 0-1 Übergangs wird deutlich erhöht [70,103,112]. Die verdoppelte Oszillatorstärke der J-Kopplung resultiert

⁵ Benannt nach Edwin E. Jelly

⁶ Rotverschiebung

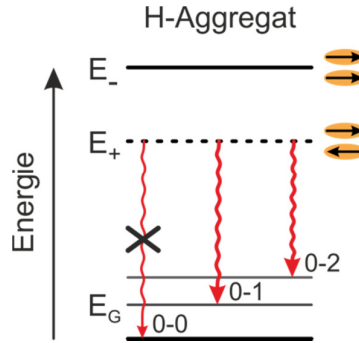


Abbildung 2.10: Der 0-0 Übergang vom angeregten Zustand E_+ in den Grundzustand E_G ist dipolverboden, die Übergänge in höhere Vibrationsniveaus des Grundzustandes sind hingegen erlaubt.

außerdem in einer erhöhten strahlenden Rate, was zu einer starken Verkürzung der Lebensdauer im Vergleich zum Monomer führt [113]. Die J-Kopplung wurde schon in vielen kleinen Molekülen [41,114-116] und Polymeren [5,117,118] beobachtet.

Die Überlegungen zum physikalischen Dimer sollen im Folgenden nach dem Modell von Spano *et al.* auf N koppelnde Moleküle bzw. Chromophore erweitert werden [113]. Dabei kann jedes Molekül in den angeregten Zustand E_S übergehen. Die Coulomb-Kopplung J_{Coul} zwischen zwei beteiligten Molekülen ergibt sich aus den Ladungsverteilungen und wird unter Verwendung der Punktdipol-Näherung ausgedrückt durch [113]

$$J_{\text{Coul}} \approx \frac{\mu^2(1 - 3\cos^2\theta)}{4\pi\epsilon R^3} \quad (2.16)$$

wobei μ das Übergangsdipolmoment, R der intermolekulare Abstand zwischen den Massenzentren und ϵ die dielektrische Konstante des Mediums ist. Den Winkel, den das Übergangsdipolmoment und der intermolekulare Abstand aufspannen, gibt θ an. Bei $\theta \approx 0$ sind die Moleküle parallel auf einer Linie (J-Aggregat) angeordnet, bei $\theta \approx \pi/2$ parallel und nebeneinander (H-Aggregat). Die entstehende Kopplung zwischen den Molekülen führt zu delokalisierten Frenkel-Exzitonen, die bei der Annahme von periodischen Randbedingungen durch deren Wellenvektor k ausgedrückt werden können als [101]

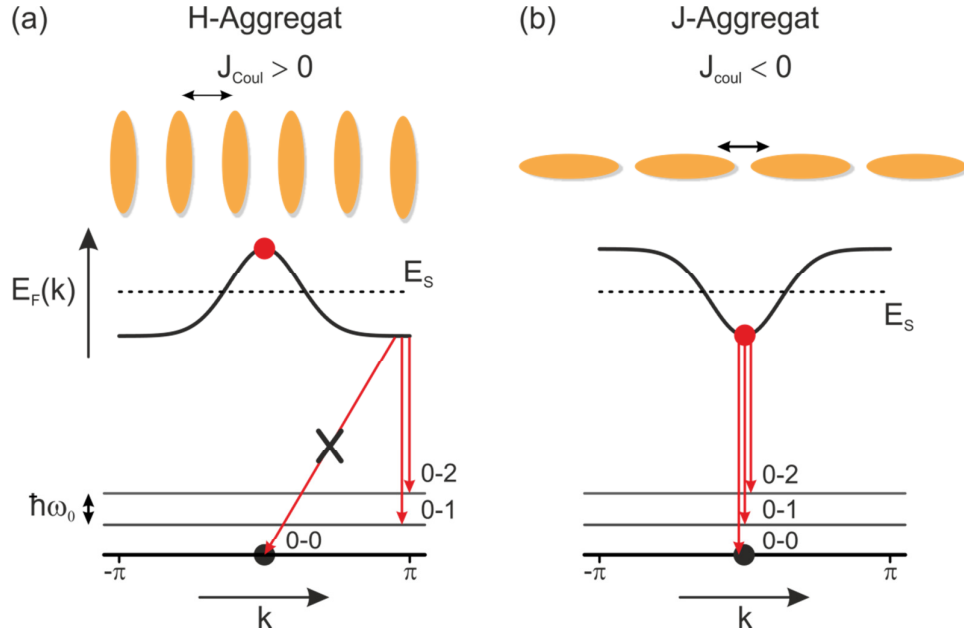


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung für das (a) H- und (b) J-Aggregat aus mehreren Molekülen. Um welche Art der Kopplung es sich handelt, kann aus dem Vorzeichen von J_{Coul} nach Gleichung (2.16) bestimmt werden. Außerdem ist die Energiedispersion $E_F(k)$ für das niedrigste vibronische Band zu sehen, ebenso wie die Energie des angeregten Monomers E_S (gestrichene Linie). Der rote Punkt skizziert das $k = 0$ Exziton, welches strahlend in den Grundzustand (schwarzer Punkt) übergehen kann. Durch schnelle intraband-Relaxation zu $k = \pi$ ist in H-Aggregaten ohne Unordnung der 0-0 Übergang in den Grundzustand nicht erlaubt. Bei J-Aggregaten ist hingegen jeder der Übergänge erlaubt. (Abbildung nach [113])

$$|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{ikn} |n\rangle \quad \text{mit } k = 0, \pm \frac{2\pi}{N}, \pm \frac{4\pi}{N}, \dots, \pi. \quad (2.17)$$

Hierbei ist $|n\rangle$ die Anregung vom HOMO ins LUMO des n -ten Chromophors. Daraus ergibt sich für die Energie des Exzitons mit dem Wellenvektor k mit [113]

$$E_F(k) = E_S + 2J_{\text{Coul}} \cos k. \quad (2.18)$$

Die Energiebanddispersion $E_F(k)$ für positive und negative J_{Coul} ist in Abbildung 2.11 zu sehen. Da nur das $k = 0$ Exziton die Oszillatorstärke trägt, ist die Über-

gangsenergie in den Grundzustand für H-Aggregate größer als für J-Aggregate. Daraus ergibt sich die Blau- bzw. Rotverschiebung in der Anregung im Vergleich zum Monomer. Direkt nach der Anregung erfolgt bei H-Aggregaten eine schnelle intraband-Relaxation zum energetisch niedrigeren Zustand bei $k = \pi$. Bei einem perfekten H-Aggregat ohne Unordnung ist daher der 0-0 Übergang in den Grundzustand verboten, wohingegen phononengestützte Übergänge erlaubt sind. In J-Aggregaten sind alle Übergänge erlaubt. Die spektroskopischen Eigenschaften der jeweiligen Kopplung für N Moleküle sind daher vergleichbar mit denen der vorangegangenen Betrachtung von lediglich zwei Molekülen.

2.3.4.2 Excimer

Eine weitere Form eines Dimers ist das Excimer⁷ [119]. Es beschreibt ein im Grundzustand ungebundenes Paar von Molekülen ($S_0 + S_0$), die nur im angeregten Zustand gebunden sind ($S_1^* + S_0 \rightarrow D_1^*$). In Abbildung 2.12 sind die Potentiale zweier Moleküle als Funktion von deren Abstand r skizziert. Haben beide den Abstand r_M , sind sie unabhängig voneinander und bleiben durch das repulsive Potential $R(r)$ getrennt. Ist eines der Moleküle angeregt, wirkt auf beide das Potential $R'(r)$. Vereinfacht sind $R(r)$ und $R'(r)$ in Abbildung 2.12 als gleich angenommen, obwohl sich die abstoßende Kraft verändert, wenn sich eines der Moleküle im angeregten Zustand befindet. Zusätzlich zur abstoßenden Kraft existiert eine anziehende Kraft $V'(r)$, aufgrund einer resonanten Austauschwechselwirkung zwischen dem angeregten und dem nicht angeregten Molekül. Darüber hinaus existiert im Excimer eine stabilisierende Ladungstransferkomponente [73,77,120]. Das Excimerpotential $D'(r)$ setzt sich also aus dem repulsiven und attraktiven Potential zusammen, woraus sich eine Bindungsenergie $B(r)$ ergibt. Um in einen stabilen Excimerzustand zu gelangen, müssen beide Moleküle ihren Abstand zueinander (r_E) verringern. Die Verringerung der Energie erfolgt dabei strahlungslos. Die Emission von diesem Gleichgewichtszustand in den nichtbindenden Grundzustand ist im Vergleich zur Absorption rotverschoben (E_E). Im Grundzustand werden die Moleküle aufgrund von $R(r)$ wieder getrennt, bis kein Potential mehr auf sie wirkt. Durch das Fehlen von Schwingungsmoden im Grundzustand ist eine Verbreiterung der vibronischen Struktur des Spektrums zu beobachten. Des Weiteren ist es auch nicht möglich, vom Grundzustand direkt in den Excimerzustand anzuregen [121]. Das Übergangsdipolmoment von dem Excimer- in den Grundzustand ist abhängig von der Orientierung der beiden Moleküle. Wie in Abschnitt 2.3.4.1 bereits diskutiert wurde, ist dieses sehr schwach für eine parallele An-

⁷ Kurzform von **excited state dimer**

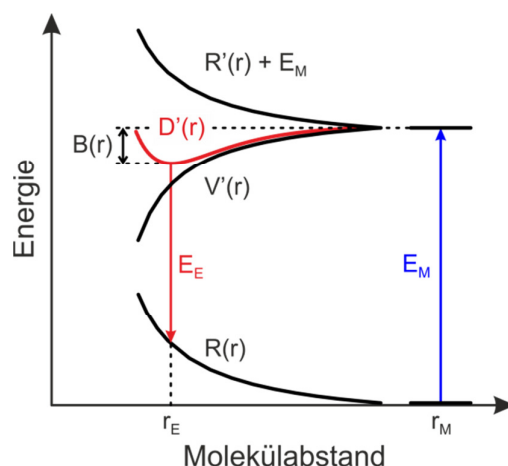


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung der Entstehung eines Excimers. Dabei ist r_M der Abstand, bei dem auf beide Moleküle keine Potentiale wirken und sie unabhängig voneinander sind. r_E ist der Gleichgewichtsabstand des Excimers. $R(r)$ und $R'(r)$ beschreibt die repulsiven Potentiale der beiden Moleküle im Grundzustand und angeregten Zustand. $V'(r)$ ist das Wechselwirkungspotential des Excimers, woraus sich das Excimerpotential $D'(r)$ ergibt. $B(r)$ ist die Excimerbindungsenergie. Sind beide Moleküle getrennt, können sie jeweils mit der Energie E_M angeregt werden. Sind sie jedoch im angeregten Zustand gebunden, emittiert das Excimer rotverschoben (E_E) im Vergleich zum Monomer.

ordnung, was zu einer Verlängerung der Fluoreszenzlebensdauer im Vergleich zum Monomer führt [43,51,72,119,121]. Die Veränderung der Lebensdauer von Pyren-Molekülen⁸, die ein Excimer bilden, wurde von Farhangi *et al.* dazu eingesetzt, um Bewegungen verschiedener Makromoleküle (wie z. B. Proteine) zu charakterisieren [122].

Die Grundlagen zur Kopplung zwischen einzelnen Molekülen oder Chromophoren von Kasha und Spano sowie zur Beschreibung des Excimers von Brinks sind wichtige Grundlagen, um das spektroskopische Verhalten von Aggregaten zu verstehen. Aufgrund des hohen Grades an Unordnung von Polymerketten ist es aber dennoch nicht möglich, genaue Vorhersagen zur zugrundeliegenden Art der Kopplung bzw. zur Kopplungsstärke in Aggregaten, die aus einer Vielzahl an Polymerketten beste-

⁸ Farbstoff mit der Summenformel: $C_{16}H_{10}$

hend, zu machen. Es ist daher völlig unklar, ob die kohärente Kopplung in solchen mesoskopischen Objekten so stark sein kann, dass sogar eine Einzelphotonenemission beobachtet werden kann. Die Kopplungsstärke ist abhängig vom Abstand, der Anzahl und der Länge der Chromophore. Eine Änderung einer dieser Parameter verändert auch die spektroskopischen Signaturen der kohärenten Kopplung. Für diese Arbeit wurden π -konjugierte Modellsysteme synthetisiert in denen Abstand und die Anzahl der Chromophore variiert. Mithilfe von Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie sollen die spektroskopischen Veränderungen durch kohärente Kopplung in diesen Modellsystemen aufgedeckt und die gewonnenen Erkenntnisse auf große, aus einer Vielzahl von Polymerketten bestehenden, Aggregate übertragen werden.

3 Materialien und Methoden

Nachdem im vorangegangenen Kapitel die Grundlagen π -konjugierter Systeme erläutert wurden, beschäftigt sich dieser Abschnitt mit den Materialien und experimentellen Methoden. Dazu werden die π -konjugierten Polymere und Modellsysteme erklärt, ebenso wie die Probenherstellung, der Messaufbau und die verschiedenen Messmethoden.

3.1 Materialien

Um inter- und intramolekulare Wechselwirkungen in einzelnen Molekülen und mesoskopischen Aggregaten zu untersuchen, wurden Polymerketten sowie Modellsysteme in der Arbeitsgruppe um Prof. Dr. S. Höger (*Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn*) synthetisiert und im Rahmen einer Kooperation zur Verfügung gestellt. Um die Vergleichbarkeit der Materialien zu gewährleisten, bestehen diese aus derselben Wiederholeinheit.

3.1.1 Poly(*para*-Phenylene-Ethinylen-Butadiinylen) (PPEB)

Als Polymer zur Untersuchung von intermolekularen Wechselwirkungen in mesoskopischen Aggregaten wurde Poly(*para*-Phenylene-Ethinylen-Butadiinylen) (PPEB) verwendet. Die Monomereinheit ist in Abbildung 3.1 (a) zu sehen. Das Polymer setzt sich aus alternierenden Phenylene- und Acetyleneinheiten (vgl. Abbildung 3.1 (b) links und Mitte) zusammen. Von Poly(*para*-Phenylene-Ethinylen) (PPE), mit dem sich speziell die Arbeitsgruppe um Professor Bunz aus Heidelberg bezüglich der Synthese und der optischer Eigenschaften beschäftigt, unterscheidet PPEB sich nur aufgrund der Butadiinyleneinheit (vgl. Abbildung 3.1 (b) rechts), die darin regelmäßig nach drei Monomeren eingefügt ist, aber auch als Strukturdefekt bei der Synthese von PPE auftreten kann [123]. Generell sind die Eigenschaften der Absorption und der Emission bei konjugierten Polymeren stark abhängig von ihrer Länge, also ihrer molaren Masse [124-126]. Diese kann als Massenmittel der Molmassen (M_w) oder als Zahlenmittel der Molmassen (M_n) angegeben werden. Das Verhältnis daraus (PDI^9) gibt den Grad der Verteilung der Massenstreuung der Polymerketten bei deren Herstellung an. Je größer ein Polymer ist, desto wahrscheinlicher sind strukturelle

⁹ Polydispersitätsindex

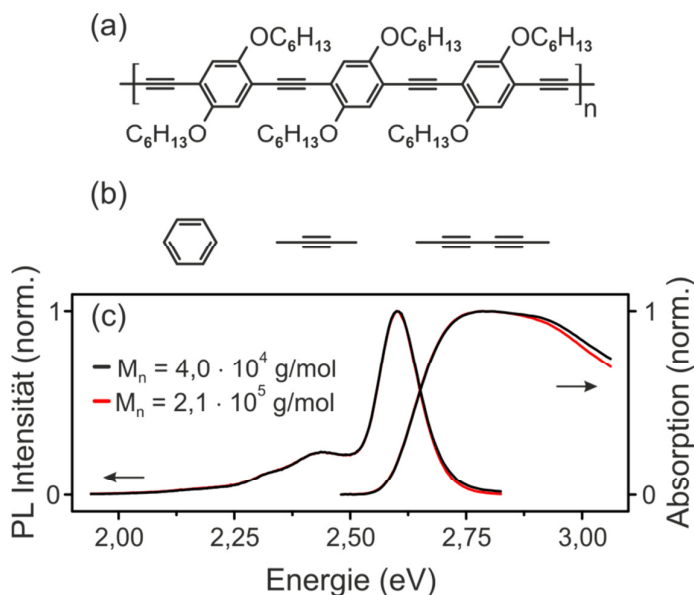


Abbildung 3.1: (a) Strukturformeln des π -konjugierten Polymers Poly(*para*-Phenylene-Ethynylene-Butadiiylene) (PPEB). Die Monomereinheit setzt sich aus alternierenden (b) Phenylene- (links) und Acetyleneinheiten (Mitte) zusammen. Bei der gesamten Polymerkette entstehen dadurch regelmäßig Butadiiyleneinheiten (rechts) zwischen den Monomeren. (c) Die normierten Ensemblespektren in Absorption und Emission von PPEB mit einer molaren Masse von $M_n = 4,0 \cdot 10^4$ g/mol (schwarz) und $M_n = 2,1 \cdot 10^5$ g/mol (rot), gemessen in Toluol.

Defekte und Knicke des Polymerrückgrats. Dadurch wird die Konjugation unterbrochen und es verändern sich die Anzahl sowie die Länge der einzelnen Chromophore auf der Polymerkette. Außerdem kann eine größere molare Masse die Morphologie des Polymers verändern. Ist eine Polymerkette lang und flexibel genug, so ist es möglich, dass sie sich auf sich selbst faltet [19,127]. Im Gegensatz zu kurzen Polymeren kann sich dadurch die Kopplung der Chromophore untereinander erhöhen [28]. Für diese Arbeit wurden zwei konjugierte Polymere mit unterschiedlichen molaren Massen verwendet. Das Kürzere hat eine molare Masse von $M_n = 4,0 \cdot 10^4$ g/mol mit einer PDI von 1,46 und das Längere $M_n = 2,1 \cdot 10^5$ g/mol mit einer PDI von 1,47. Die Polymerketten bestehen daher aus ~ 40 bzw. ~ 210 Wiederholeinheiten was einer Länge von ~ 100 nm bzw. ~ 525 nm entspricht. In Abbildung 3.1 (c) sind die normierten Ensemblespektren der Absorption und Emission von

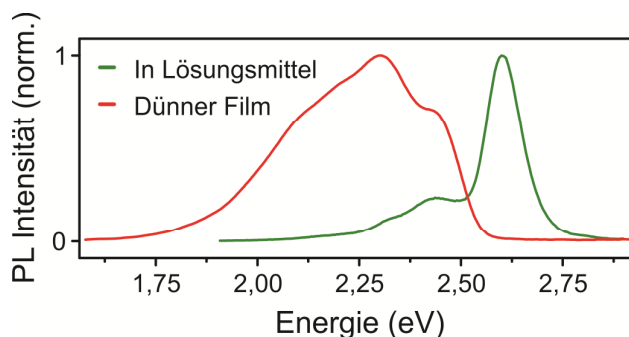


Abbildung 3.2: Emissionsspektrum eines dünnen Filmes aus PPEB ($M_n = 4,0 \cdot 10^4$ g/mol, rotes Spektrum) im Vergleich zum Lösungsmittelspektrum (grünes Spektrum).

PPEB in Toluol¹⁰ gelöst zu sehen. Wie auch die weiteren Ensemblespektren im Rahmen dieser Arbeit, wurde das Absorptionsspektrum mit einem Perkin Elmer Spektrometer (Lambda 650) gemessen, während die Bestimmung der Emissionsspektren mit einem Fluoreszenzspektrometer (Horiba Jobin-Yvon Fluoromax 4) erfolgte. Die Anregungswellenlänge beträgt 405 nm, was 3,06 eV entspricht. Für beide molaren Massen ist ein Maximum der Absorption bei 2,76 eV zu erkennen. Die maximale Emission ist jeweils bei 2,60 eV zu beobachten, was dem 0-0 Übergang entspricht. Bei niedrigeren Energien ist die vibronische Struktur mit einem Nebenmaximum bei 2,43 eV zu erkennen. Diese Werte stimmen sehr gut mit den Literaturwerten für PPE überein [123].

Eine weitere Eigenschaft von PPE-Ketten ist deren steife Struktur, die in einer gestreckten Form des Polymers resultiert [123]. Außerdem ist bekannt, dass sich die Polymerketten bevorzugt parallel nebeneinander anordnen, was jedoch durch die Synthese mit unterschiedlichen Seitenketten beeinflusst werden kann [123]. Typische Fluoreszenzlebensdauern für isolierte Ketten und dünne Filme, die aus PPE hergestellt wurden, liegen bei $\tau_f \approx 0,5$ ns [54]. Bunz *et al.* berichteten außerdem über Excimer-ähnliche Emission von Polymerfilmen aus diesem Material, was zu einer verlängerten Fluoreszenzlebensdauer und einer Rotverschiebung des Spektrums (vgl. Abbildung 3.2) führt [128-131].

¹⁰ Lösungsmittel mit der Summenformel: C_7H_8

3.1.2 π -konjugierte Modellsysteme

Wie im vorangegangenen Abschnitt bereits erwähnt, handelt es sich bei Polymerketten um die Aneinanderreihung einer unbekannten Anzahl an Chromophoren. Die photophysikalischen Eigenschaften können stark variieren, da sich die einzelnen Chromophore wiederum in ihrer Konjugationslänge [25], ihrer Morphologie [26,27], in der Größe ihrer Energielücke zwischen HOMO und LUMO [28] sowie in der unterschiedlichen Lage ihrer Dipole zueinander [19] unterscheiden. Um den Energietransfer und die Kopplung zwischen den einzelnen Chromophoren zu untersuchen, ist es daher von Vorteil, Modellsysteme aus π -konjugierten Materialien mit wohldefinierten Strukturen zu verwenden. Die Erkenntnisse hinsichtlich der intramolekularen Wechselwirkungen sollen dazu genutzt werden, intermolekulare Wechselwirkungen in mesoskopischen Aggregaten aufzulösen.

Die Modellsysteme sind in Abbildung 3.4 und Abbildung 3.5 zu sehen. Diese sind aus zwei ca. 50 Å langen π -konjugierten Oligomeren¹¹ (vgl. Abbildung 3.4 (a)) und zwei nicht konjugierten Klammern (vgl. Abbildung 3.4 (b)) an beiden Enden der Oligomere zusammengesetzt. Durch die 1,3-Substitution (meta) des äußeren Benzolrings der Klammer ist die Konjugation dort unterbrochen. Für eine weitere Unterbrechung sorgt das in der Mitte eingebrachte Stickstoffatom. Die Oligomere bestehen aus zwei Monomer-Einheiten des im vorangegangenen Kapitel vorgestellten PPEB-Moleküls und stellen somit ein Modellsystem für einen kleinen Teil, bzw. ein einzelnes Chromophor, einer Polymerkette dar. Dadurch ist es möglich, komplexe Fragestellungen zu intramolekularen Wechselwirkungen für einfache Systeme zu beantworten und auf π -konjugierte Polymerketten zu übertragen. Die geringe Länge des Oligomers lässt vermuten, dass es vollständig konjugiert ist, was mit der blauen Ellipse in Abbildung 3.4 (a) veranschaulicht ist. Die Überprüfung dieser Annahme folgt in Kapitel 4.1. Durch unterschiedliche Größen der Klammerstrukturen, wurden die Abstände 21 Å, 14 Å und 7,0 Å zwischen den Oligomeren realisiert (vgl. Abbildung 3.4 (a) – (c)). Durch die Verwendung einer Anthracen-Klammer wurde ein Abstand von 4,6 Å erreicht (Abbildung 3.4 (d)). Dieser Wert ist vergleichbar mit den Abständen von Chromophoren parallel aneinandergereihter P3HT¹²-Ketten in Polymerfilmen, welche Anzeichen von kohärenter Kopplung zeigen [48,132]. Bei der Klammer dieses Dimers ist die Konjugation durch die Anthracen-Klammer nicht unterbrochen. Da dies die photophysikalischen Eigenschaften beeinflussen kann,

¹¹ Molekül aus mehreren strukturell ähnlichen oder gleichen chemischen Einheiten

¹² Abkürzung für Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl)

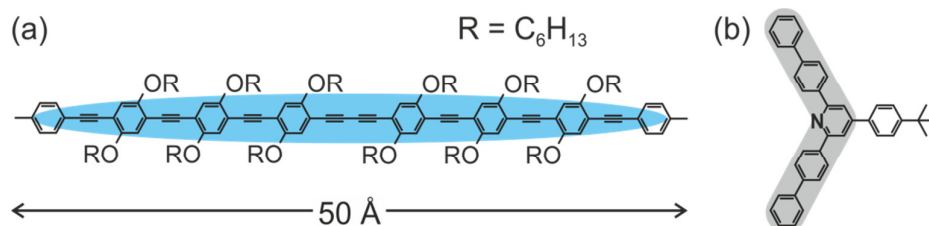


Abbildung 3.3: Chemische Struktur (a) des ca. 50 Å langen Oligomers und (b) der Klammerstruktur. Der konjugierte Bereich ist hellblau und der nicht konjugierte Bereich hellgrau hinterlegt.

wurde zum Vergleich ein weiteres Dimer synthetisiert, das zwar einen gleichen Abstand aufweist, aber mit einer durch das Einbringen eines Sauerstoffatoms unterbrochenen Konjugation der Klammer (Xanthen-Klammer) versehen ist (vgl. Abbildung 3.4 (e)). Da die Stärke der kohärenten Kopplung nicht nur vom Abstand, sondern auch von der Anzahl der koppelnden Chromophore abhängig ist, wurde ein Trimer-Modellsystem synthetisiert (vgl. Abbildung 3.4 (f)). Dazu wurde ein zusätzliches Oligomer in der Mitte des 14 Å Dimers eingesetzt. Der Abstand zwischen den einzelnen Oligomeren beträgt somit jeweils 7 Å.

Wie in Kapitel 2.3.1 erläutert, hängt die Energietransferrate k_{FRET} beim Förster-Resonanzenergietransfer unter anderem von der Orientierung des Emissions- und des Absorptionsdipols zueinander ab. Um den Energietransfer isoliert zu untersuchen, wurde ein offenes Dimer synthetisiert (vgl. Abbildung 3.5). Bei diesem sind die Oligomere nur mit einer einzelnen Klammer an einer der beiden Seiten verbunden. Dadurch ergibt sich für jeden Arm der Klammer eine Gesamtrotation θ_G , die sich aus dem Winkel θ_1 , der Rotation zwischen der Phenyl- und der Pyridineinheit¹³, und dem Winkel θ_2 , der Rotation zwischen den beiden Phenyleneinheiten, zusammensetzt. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung des Winkels θ_G wurde für Raumtemperatur und realistische Rotationspotentiale, die von Goller *et al.* berechnet wurden [133], simuliert. Es hat sich gezeigt, dass die Drehung relativ unempfindlich zum errechneten Gesamtpotential ist [134]. Die Oligomere können sich also um die Achse des jeweiligen Klammerarms frei drehen, wodurch sich eine beliebige Anordnung der beiden Dipole zueinander ergibt. Dies wird in Kapitel 4.1.1 anhand einer Monte-Carlo-Simulation gezeigt.

¹³ Summenformel: C_5H_5N

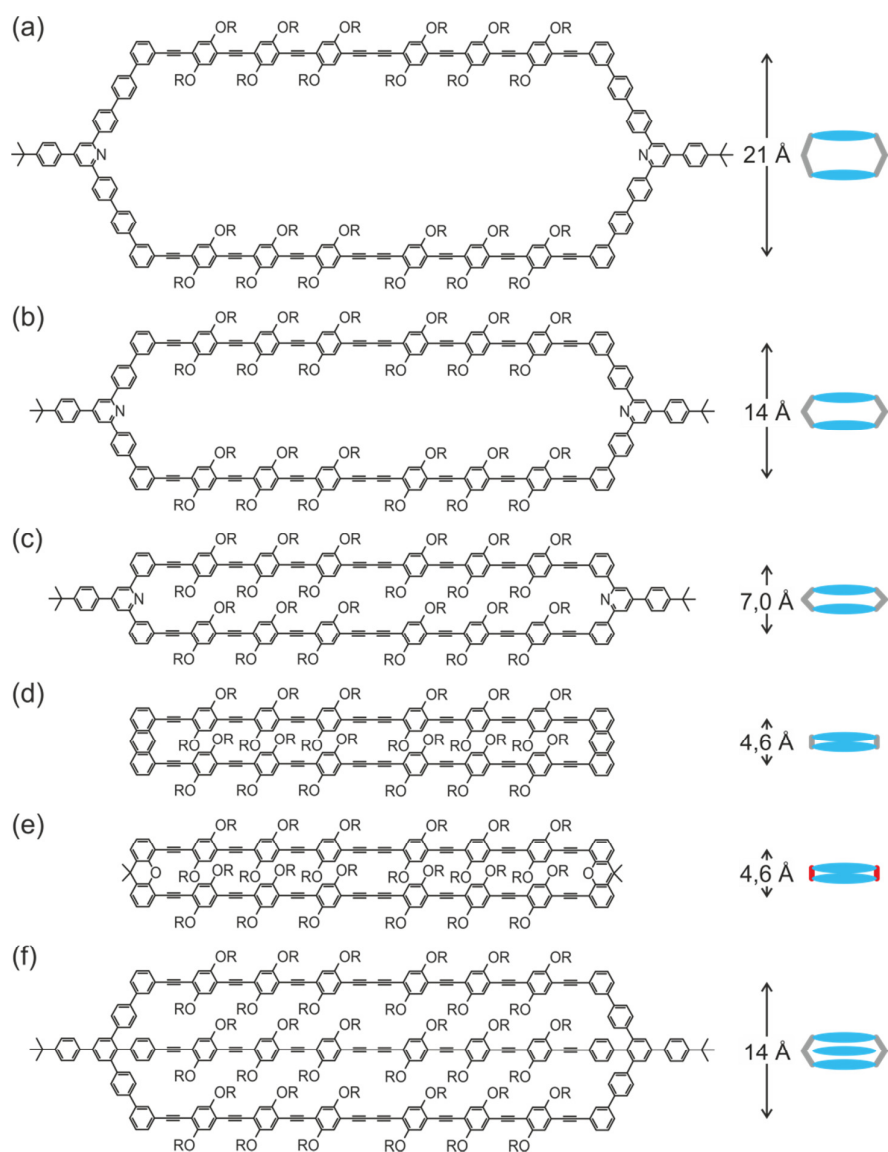


Abbildung 3.4: Chemische Strukturen der π -konjugierten Modellsysteme. Die verschiedenen Dimere (a) – (e) und das Trimer (f) sind aus denselben Oligomeren und verschiedenen Klammerstrukturen zusammengesetzt. Auf der rechten Seite der Abbildung sind die jeweiligen Abstände der Oligomere sowie eine, im Laufe dieser Arbeit häufiger verwendete, schematische Darstellung der Dimere und des Trimers zu sehen.

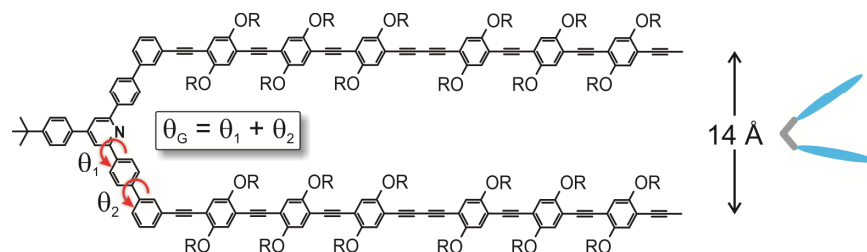


Abbildung 3.5: Chemische Struktur des offenen Dimers mit den beiden Rotationswinkeln θ_1 und θ_2 . Das errechnete Gesamtrotationspotential ergibt eine freie Gesamtrotation θ_G der beiden Oligomere um die jeweilige Achse der Klammer.

3.2 Probenherstellung

Bei der Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie werden isolierte Moleküle in eine nicht fluoreszierende Matrix eingebettet. In einen beugungsbegrenzten Punkt des Anregungslichtes soll nur das Fluoreszenzsignal eines einzelnen Moleküls gemessen werden. Der Großteil der angeregten Fläche besteht jedoch aus dem Material der umgebenden Matrix. Da die Modellsysteme nur aus zwei Chromophoren bestehen, also pro Anregungspuls des Lasers die Detektion von maximal zwei Photonen möglich ist, muss die Hintergrundfluoreszenz durch mögliche Verunreinigungen gering gehalten werden. Daher ist die präzise Probenpräparation ein wichtiger Bestandteil der für diese Arbeit durchgeführten Messungen.

Die zu untersuchenden PPEB-Proben und die Modellsysteme liegen in Pulverform vor. Für Einzelmolekülmessungen müssen diese in hochreinem Toluol gelöst und anschließend schrittweise verdünnt werden. Eine typische Einzelmolekülkonzentration ist bei ungefähr 10^{-12} mol/l erreicht. Im letzten Verdünnungsschritt wird die Probe mit gelöstem Polymethylmethacrylat (PMMA¹⁴), welches als Matrixmaterial dient, vermischt. Daraufhin erfolgt die Rotationsbeschichtung der Lösung auf ein Substrat aus Borosilikatglas bei 2000 Umdrehungen pro Minute. Durch die Verwendung von einprozentiger und sechsprozentiger PMMA-Lösung können Schichtdicken der Matrix von ungefähr 30 nm bzw. 200 nm hergestellt werden [135]. Die Deckglä-

¹⁴ Sigma Aldrich, $M_n = 46$ g/mol

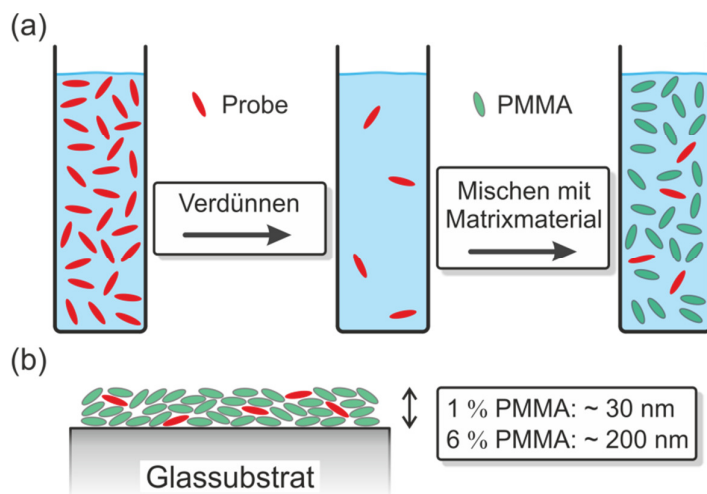


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der einzelnen Schritte bei der Probenherstellung. **(a)** Die zu untersuchenden Moleküle (rote Ellipsen) werden in Toluol aufgelöst. Anschließend werden sie verdünnt und mit gelöstem Matrixmaterial (grüne Ellipsen) vermisch. **(b)** Querschnitt einer fertigen Probe nach der Rotationsbeschichtung auf einem Glassubstrat. Die Schichtdicke der Matrix kann durch die PMMA-Konzentration in der Lösung variiert werden. Anders als hier dargestellt, ist die molare Masse (und somit das einnehmende Volumen) der PMMA-Moleküle um mindestens eine Größenordnung höher als die der zu untersuchenden Probe.

ser werden zuvor mit 2 % Hellmanex III (Hellma Analytics) in einem Ultraschallbad und danach mit Ultrapureinstwasser (MilliQ) gereinigt. Daraufhin werden die Gläser für 30 Minuten in einem UV-Ozonator (Novascan, PSD Pro Series UV) behandelt, wodurch alle verbliebenen organische Verbindungen auf dem Glas oxidiert werden. In Abbildung 3.6 sind die wichtigsten Schritte der Probenherstellung nochmals schematisch dargestellt.

3.3 Lösungsmitteldampfbehandlung

Eine Möglichkeit, die Probe nach der Herstellung zu bearbeiten, besteht in der Lösungsmitteldampfbehandlung (SVA¹⁵). Damit kann die Morphologie von einzelnen

¹⁵ Solvent Vapor Annealing (englisch)

Polymeren oder von Polymerfilmen nachträglich beeinflusst und verändert werden [17,38,136].

Je nach Wahl der Parameter, etwa der Dauer der Behandlung oder der Art des Lösungsmittels, können mit SVA zum Beispiel interchromophore Wechselwirkungen oder mechanische Effekte, wie die Faltung von Polymerketten, untersucht werden [136,137]. Ein weiterer, speziell für diese Arbeit relevanter Effekt der Dampfbehandlung ist die Aggregation mehrerer Polymere. Hierfür muss die PMMA-Matrix während der Behandlung in eine Mischung aus fester und flüssiger Phase übergehen, in der die einzelnen Ketten die Möglichkeit haben, aufgrund der brownischen Molekularbewegung zu diffundieren [38].

Die Funktionsweise von SVA ist in Abbildung 3.7 dargestellt. In eine mit Lösungsmittel befüllte Gaswaschflasche wird reiner Stickstoff geleitet. Darin entsteht ein gesättigter Lösungsmitteldampf, der über eine Verbindung in eine abgeschlossene Kammer, in der sich auch die Probe befindet, gelangt. Mit geeigneten Lösungsmitteln beginnt der gesättigte Lösungsmitteldampf die PMMA-Matrix aufzulösen, wodurch diese anschwillt und in eine geleeartige Konsistenz übergeht. In dieser Umgebung können sich Moleküle reorganisieren und bewegen. Wird reiner Stickstoff direkt in die Kammer geleitet, trocknet die Probe und die Matrix härtet wieder vollständig aus.

Die Bildung von Aggregaten ist für diese Arbeit von besonderer Bedeutung. Um deren Zustandekommen und Größe zu beschreiben, wird die Theorie der *Ostwald-Reifung*¹⁶ betrachtet. Die kleinsten stabilen Aggregate sind durch den kritischen Radius R_C definiert, der sich mit folgender Gleichung berechnen lässt [138]:

$$R_C = \left(\frac{2\sigma}{kT} \right) v \cdot \frac{C_\infty}{C_P - C_\infty} \quad \text{für } C_\infty < C_P . \quad (3.1)$$

¹⁶ Benannt nach Wilhelm Ostwald

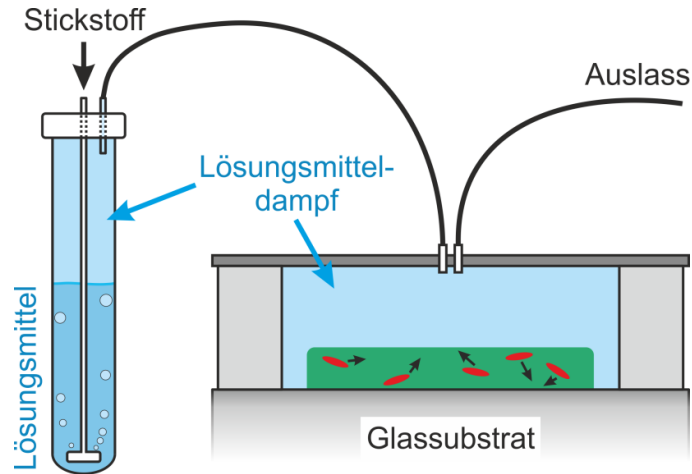


Abbildung 3.7: Schematischer Aufbau zur Lösungsmitteldampfbehandlung. Eine mit Lösungsmittel befüllte Gaswaschflasche wird mit Stickstoff gespült, um Lösungsmitteldampf zu erzeugen. Dieser wird in eine Kammer geleitet, in der sich auch die Probe befindet. Durch den Lösungsmitteldampf wird die Matrix (grün) aufgeweicht und die Moleküle (rote Ellipsen) können in der Probe aufgrund der brownischen Molekularbewegung diffundieren.

Hierbei ist σ die Grenzflächenspannung zwischen Polymer und Lösungsmittel, k ist die Boltzmann Konstante und T ist die Temperatur. C_p gibt die Polymerkonzentration, v das Molekulare Volumen und C_∞ die Sättigungskonzentration des Polymers an. Dabei ist die Gleichung durch die Annahme vereinfacht, dass nur das Polymer in einer Lösungsumgebung betrachtet wird.

Um die Aggregation zwischen den Polymeren zu erhalten und um deren Größe zu kontrollieren, wird die Polymerkonzentration C_p konstant gehalten ($\sim 10^{-12}$ mol/l). Außerdem muss $C_\infty < C_p$ gelten, um einen Wert für den kritischen Radius $R_c \neq \infty$ zu erhalten (vgl. (3.1)). C_∞ hängt direkt von der Qualität des während der Dampfbehandlung verwendeten Lösungsmittels ab. Die Qualität ist definiert über die Mischbarkeit des Polymers und des Lösungsmittels und kann mit der *Flory-Huggins Theorie* durch den Flory-Huggins Koeffizient χ beschrieben werden [139,140]. Dieser Parameter gibt den Unterschied in der Enthalpie beim Mischen an – durch die Wechselwirkung zwischen Polymer und Lösungsmittel einerseits und die Wechselwirkung des Polymers und des Lösungsmittels mit sich selbst andererseits. Für $\chi < 0,5$ sind die beiden Komponenten mischbar. Dies lässt sich über ein gutes Lösungsmittel in

Bezug auf die PMMA-Matrix realisieren. Für die Aggregation zwischen Polymeren ist ($\chi > 0,5$) ein schlechtes Lösungsmittel nötig. C_∞ kann daher über ein Mischverhältnis aus gutem und schlechtem Lösungsmittel eingestellt werden. Als schlechtes Lösungsmittel für die PMMA-Matrix dient Aceton, da sich die Polymerketten (PPEB) darin nicht gut lösen. Chloroform dient als gutes Lösungsmittel. Die Abhängigkeit der Parameter bei der Lösungsmitteldampfbehandlung ist in Abbildung 3.8 schematisch dargestellt.

Die Sättigungskonzentration C_∞ nimmt mit steigender Lösungsmittelqualität zu, während die Konzentration der Polymere C_p in der Matrix konstant bleibt (vgl. Abbildung 3.8 (b)). Die qualitative Abhängigkeit des kritischen Radius R_c gegen $\Delta C = C_p - C_\infty$ ist in Abbildung 3.8 (c) zu sehen. Solange $C_\infty < C_p$ gilt, nimmt R_c und somit die Anzahl der Polymere pro Aggregat immer weiter zu. Abbildung 3.8 (d) zeigt das Resultat der mit Lösungsmitteldampf behandelten Proben. Bei schlechtem Lösungsmittel ist R_c klein und es entstehen stabile Aggregate (blaue Kugeln), die nur aus wenigen Polymerketten (rote Ellipsoide) bestehen. Mit steigender Lösungsmittelqualität steigen auch C_∞ und R_c . Dies führt zur Bildung von größeren Aggregaten, gleichzeitig reduziert sich aber auch deren Anzahl in der Probe. Zudem steigt die Population nichtaggregierter Polymerketten. Für $C_\infty \rightarrow C_p$ geht R_c gegen unendlich. Das bedeutet, dass sich im Bereich $C_\infty \geq C_p$ keine stabilen Aggregate mehr erzeugen lassen und nur einzelne Polymere in der Probe bleiben. Wie auch schon von Vogel-sang *et al.* wurde für die in dieser Arbeit verwendeten Proben 30 Minuten als Dauer für die Dampfbehandlung gewählt [38]. Es hat sich gezeigt, dass sich nach dieser Zeit ein Gleichgewicht in der Probe einstellt und es dadurch möglich ist. Dadurch ist es möglich, eine Reproduzierbarkeit in der Aggregatherstellung zu gewährleisten.

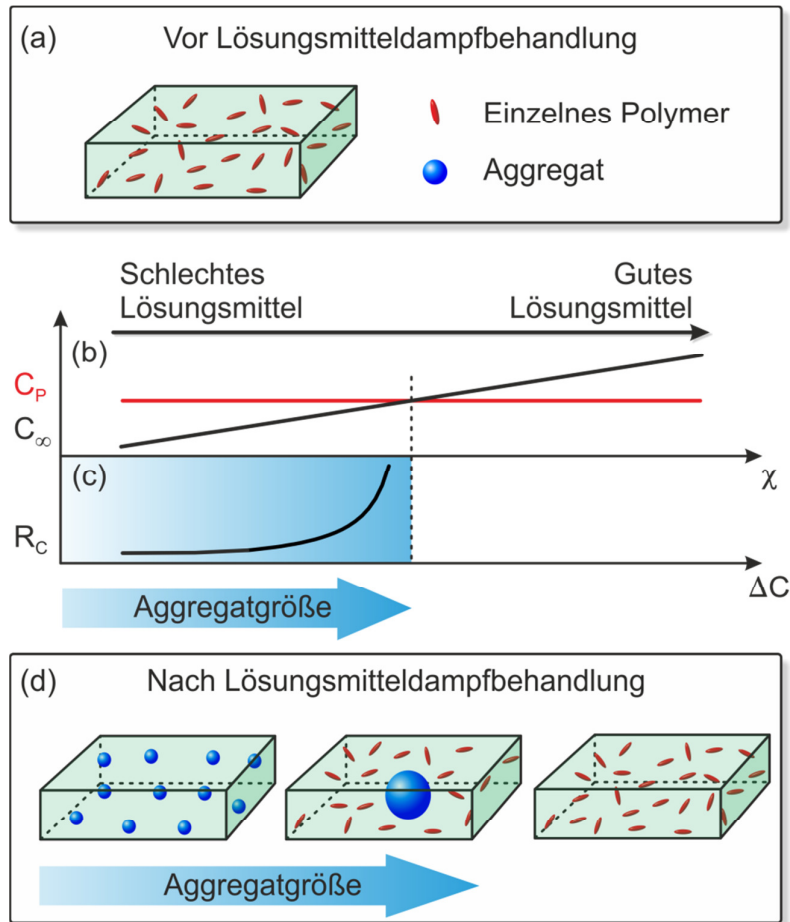


Abbildung 3.8: Erklärung der kontrollierten Herstellung von Aggregaten aus Polymerketten mit der Theorie der Ostwald-Reifung. **(a)** Eine Einzelmolekülprobe nach der Rotationsbeschichtung. **(b)** Qualitative Abhängigkeit der Sättigungskonzentration des Polymers C_∞ (schwarze Linie) und der Polymerkonzentration C_p (rote Linie) als Funktion der Lösungsmittelqualität χ bei der Lösungsmitteldampfbehandlung. **(c)** Der kritische Radius R_c , der die kleinsten stabilen Aggregate beschreibt, steigt im Bereich $C_\infty < C_p$ an und geht gegen unendlich für $C_\infty \rightarrow C_p$ (vgl. Gl. (3.1)). **(d)** Bei steigender Lösungsmittelqualität steigt die Größe der Aggregate (blaue Kugeln), aber ihre Anzahl nimmt ab. Gleichzeitig nimmt die Population nichtaggregierter Polymere (rote Ellipsoide) zu. Für $C_\infty \geq C_p$ lassen sich keine stabilen Aggregate mehr erzeugen. (Abbildung nach [38])

3.4 Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie

In diesem Abschnitt werden der Messaufbau und die wichtigsten Komponenten der Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie vorgestellt. Im Wesentlichen wurden für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente zwei unterschiedliche Mikroskopie-Methoden verwendet, die Weitfeld- und Konfokalmikroskopie. Die jeweiligen Messaufbauten sind in Abbildung 3.10 und Abbildung 3.11 schematisch dargestellt.

Die Anregung der zu untersuchenden Moleküle erfolgt mit einer fasergekoppelten Laserdiode (PicoQuant, LDH-D-C-405), die bei einer Wellenlänge von 405 nm bzw. einer Energie 3,06 eV arbeitet. Diese kann sowohl im gepulsten Modus als auch im Dauerstrichmodus betrieben werden. Die Wiederholungsrate bei gepulster Anregung liegt zwischen 2,5 MHz und 80 MHz, bei einer Pulsbreite¹⁷ von ungefähr 50 ps. Der Laserstrahl wird mit Hilfe einer Einmodenfaser in den Strahlengang eingekoppelt, um die TEM₀₀-Mode zu selektieren. Die Anregungsleistung kann zusätzlich zur Ansteuerung des Lasers mit Neutraldichtefilterrädern (ND¹⁸) abgestimmt werden.

Aufgrund der naturgemäß geringen Signale bei Einzelmolekülfluoreszenzmessungen, muss das Anregungslicht durch den Laser vor der Detektion ausgefiltert werden. Dies geschieht mit Hilfe eines gut abgestimmten Filterpaars (vgl. Abbildung 3.9). Dazu passiert der Laserstrahl nach dem Einkoppeln einen Anregungsfilter (AHF Analysentechnik, HC Laser Clean-up MaxDiode 405/10). Die Transmissionskante liegt geringfügig unter der Anregungsenergie. Bevor es detektiert wird, durchläuft das Stokes-verschobene Fluoreszenzsignal der untersuchten Moleküle einen Fluoreszenzfilter (AHF Analysentechnik, Edge Basic LP 405 Langpassfilter), der das reflektierte Laserlicht blockiert und Fluoreszenzlicht transmittiert.

¹⁷ Halbwertsbreite; Abkürzung: FWHM (Full Width at Half Maximum)

¹⁸ Neutral Density (englisch)

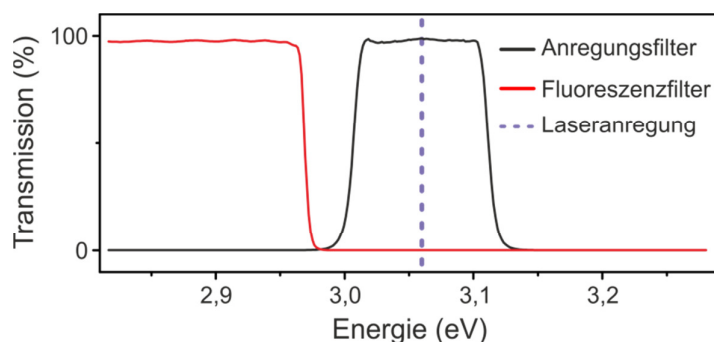


Abbildung 3.9: Prozentuale Transmission des Anregungs- und Fluoreszenzfilters in Abhängigkeit von der Energie. Während der Anregungsfilter nur das Laserlicht (3,06 eV) transmittiert, wird dieser vom Fluoreszenzfilter vollständig geblockt.

Um den Grad der linearen Polarisation des Laserlichtes zusätzlich zu erhöhen, ist ein Glan-Thompson-Polarisator in den Strahlengang eingebracht. Für die Messung der Anregungsanisotropie von Molekülen (vgl. Kapitel 3.5.3) ist es außerdem notwendig, diese lineare Polarisation in der Probenebene drehen zu können. Dazu dient ein elektrooptischer Modulator¹⁹ (FastPulse Technology Inc., 3079-4PW). Dieser besteht aus einem nichtlinearen optischen Kristall. Beim Anlegen einer Spannung ändert sich dessen Brechungsindex, wodurch sich die Phase des Laserlichtes verändert. Durch ein $\lambda/2$ -Plättchen vor dem EOM und einer angelegten Sägezahnspannung kann die Phase linear von 0 bis 2π , also periodisch von linearem über elliptisch zu zirkular polarisiertem Licht, verändert werden. Ist nach dem EOM ein $\lambda/4$ -Plättchen mit angepasster Ausrichtung der optischen Achse angebracht, so dreht sich die zuvor eingekoppelte lineare Polarisation periodisch von 0° bis 360° . Der Polarisationskontrast, also das Verhältnis aus nicht polarisiertem zu polarisiertem Licht, ergibt einen Wert in der Probenebene von höchstens 1:20. Um alle Absorptionsdipole der Moleküle zur selben Zeit mit der gleichen Intensität anzuregen, wird nach dem Glan-Thompson-Polarisator anstatt des EOMs ein $\lambda/4$ -Plättchen in den Strahlengang eingebracht. Dadurch entsteht zirkular polarisiertes Laserlicht in der Probenebene.

Ein dichroitischer Spiegel (AHF Analysentechnik, RDC 405nt) dient dazu, den Laserstrahl in das inverse Mikroskop (Olympus, IX71) einzukoppeln. Seine Aufgabe ist es, das Anregungslicht vom Fluoreszenzlicht zu trennen. Während der Laserstrahl

¹⁹ Electro-optic modulator (EOM)

vor dem Mikroskop reflektiert wird, transmittiert die Stokes-verschobene Fluoreszenz den Spiegel. Dadurch wird das eingestrahlte Licht auf ein Ölimmersionsobjektiv (Olympus, UPLSAPO 60XO) mit 60-facher Vergrößerung und einer numerischen Apertur von 1,35 abgelenkt. Letztere ist dadurch gewährleistet, dass der Brechungsindex der Probe und des Objektivs durch ein Immersionsöl angeglichen sind. Die hohe numerische Apertur gewährleistet eine hohe Einsammeleffizienz mit einem Öffnungswinkel von ungefähr 127° . Um das Objektiv vollständig auszuleuchten, befindet sich noch vor dem Einkopplen des Laserstrahls in das Mikroskop ein den Strahl aufweitendes Linsensystem. Nach dem Objektiv gelangt der Laserstrahl, abhängig von der Messmethode, entweder kollimiert (Weitfeldmikroskopie) oder fokussiert (konfokale Mikroskopie) auf die Probe. Mit Hilfe eines Piezoverschiebetisches (Physik Instrumente, P-527.3CL) ist es möglich, Positionen auf der Probe in 50 nm Genauigkeit anzusteuern. Das Fluoreszenzsignal wird durch das Objektiv eingesammelt, passiert den dichroitischen Spiegel und gelangt anschließend in den Detektionsaufbau.

3.4.1 Weitfeldmikroskopie

Bei der Weitfeldmikroskopie (Abbildung 3.10) fokussiert ein zusätzliches Linsensystem den Anregungslaserstrahl auf die hintere fokale Ebene des Objektivs. Dadurch entsteht ein kollimierter Laserstrahl, der auf der Probe eine ausgeleuchtete Fläche mit einem Durchmesser von mindestens $100\mu\text{m}$ erzeugt. In der Regel werden dadurch mehrere Moleküle angeregt. Befindet sich die Probe im Fokus des Objektivs, wird ein Teil des nach unten abgestrahlten Fluoreszenzsignals vom Objektiv eingesammelt. Im Gegensatz zum reflektierten Laserlicht, wird dieses vom dichroitischen Spiegel transmittiert und von einer EMCCD²⁰-Kamera (Andor, iXon3 897) mit 512×512 Pixel detektiert. Durch ein zusätzliches Linsensystem vor der Kamera, mit einer 1,6-fachen Vergrößerung, ergibt sich eine Auflösung von 156nm^2 pro Pixel. Ein einzelnes Molekül kann daher aufgrund der Beugungsbegrenzung auf ungefähr 2×2 Pixel dargestellt werden. Auf dem Chip der Kamera wird insgesamt eine $80 \times 80\mu\text{m}^2$ Fläche der Probe abgebildet. Die Weitfeldmikroskopie eignet sich besonders, um eine große Anzahl von Molekülen gleichzeitig anzuregen und zu detektieren.

²⁰ Electron multiplying charge-coupled device (englisch)

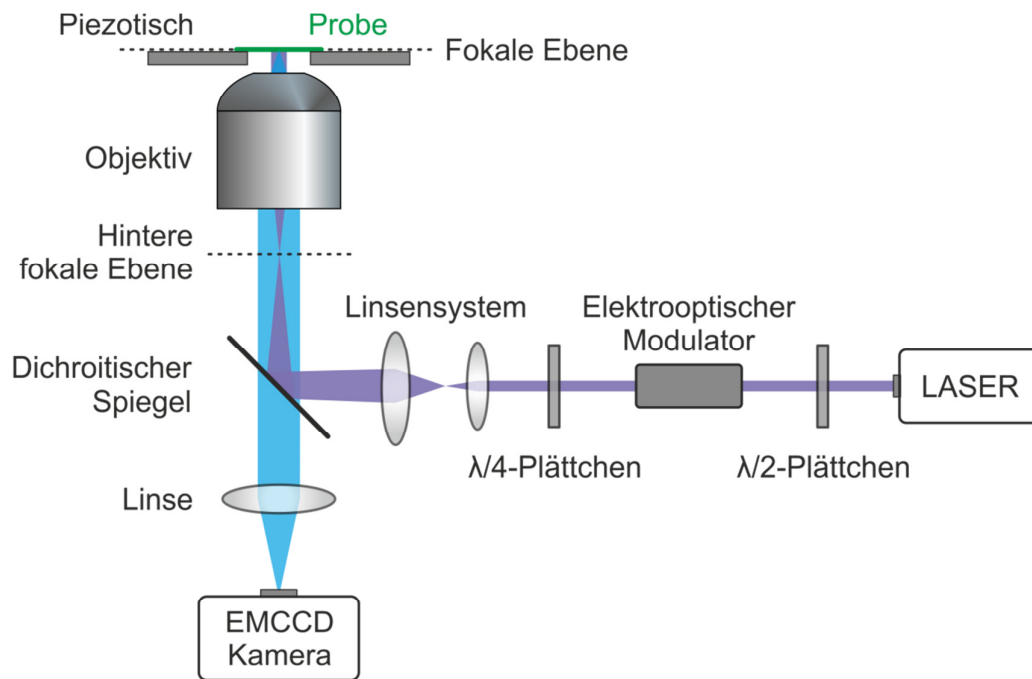


Abbildung 3.10: Schematischer Aufbau der wesentlichen Komponenten der Weitfeldspektroskopie. Das vom Laser emittierte Anregungslicht (violett) gelangt kollimiert auf die Probenebene. Das Laserlicht wird vom dichroitischen Spiegel reflektiert, das Fluoreszenzsignal (blau) wird transmittiert und von einer EMCCD Kamera detektiert.

3.4.2 Konfokale Mikroskopie

Anders als bei der Weitfeldmikroskopie wird bei der konfokalen Mikroskopie (Abbildung 3.11) nur ein auflösungsbegrenzter Bereich betrachtet. Der Laserstrahl wird dazu über ein Linsensystem kollimiert, in das Objektiv eingekoppelt und auf die Probe fokussiert. Nur Moleküle, die sich in diesem Anregungsfokus befinden, werden dadurch angeregt. Das innerhalb des Sammelwinkels des Objektivs emittierte Fluoreszenzsignal durchläuft kollimiert den dichroitischen Spiegel. Eine Linse fokussiert dieses Signal auf eine Lochblende mit einem Durchmesser von $50\text{ }\mu\text{m}$. Da das Anregungsvolumen auf der Probe größer ist als das des angeregten Moleküls, erzeugt man neben der Fluoreszenz ein zusätzliches Hintergrundsignal. Dies kann jedoch durch die Lochblende minimiert werden, da nur das Signal aus der Fokusebene des Objektivs diese passieren kann. Nach der Blende wird das Fluoreszenzlicht

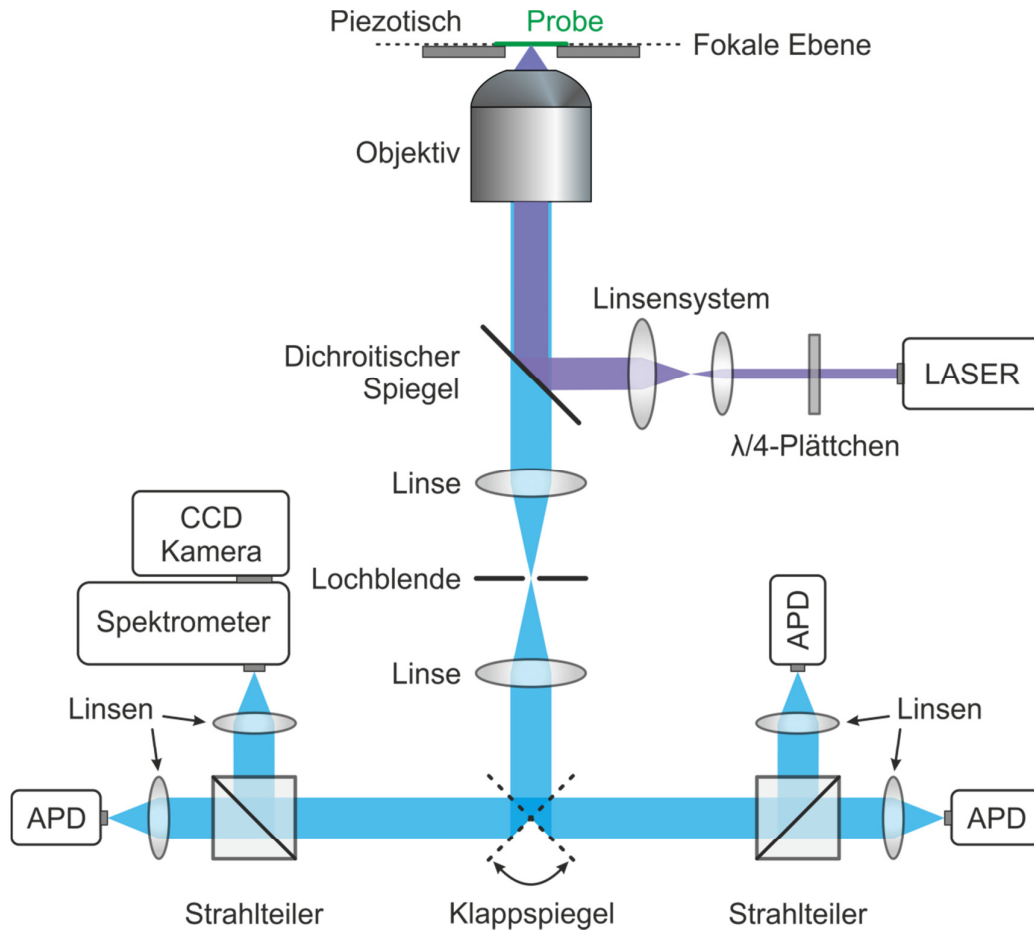


Abbildung 3.11: Schematischer Messaufbau für die konfokale Mikroskopie. Der Anregungslaserstrahl (violett) wird durch ein Linsensystem kollimiert und vom Objektiv auf die Probenebene fokussiert. Das Fluoreszenzsignal (blau) wird über einen Klappspiegel je nach Messmethode auf einen der beiden Detektionswege umgeleitet.

wieder kollimiert und je nach Messmethode über einen Klappspiegel in einen der beiden Detektionskanäle gebracht. Die jeweiligen Messmethoden werden im Kapitel 3.5 genau erklärt.

Bevor ein Detektionsweg gewählt wird, muss zuvor die Probe mit dem Piezoverschiebetisch abgerastert werden, da die Moleküle beliebig in der Matrix verteilt sind. Dadurch entsteht ein Bild der Probe. In Abbildung 3.12 (a) ist ein $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ großer Ausschnitt als 3D-Konturdiagramm zu sehen. Abbildung 3.12 (b) zeigt den glei-

chen Ausschnitt der Probe, jedoch nun in einer für die Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie typischen zweidimensionalen Darstellung. Mit dem Verschiebetisch können die einzelnen Moleküle (Punkte) angefahren und je nach Messaufbau verschiedene Messungen durchgeführt werden, unter anderem die Aufnahme von einer Photolumineszenz (PL) Intensitätsspur (vgl. Abbildung 3.12 (c)). Die detektierten Photonen werden dazu in Intervalle zusammengefasst (*Binning*) und als Funktion der Zeit aufgetragen. In der gezeigten Beispielspur eines PPEB-Moleküls ist ein Photo-bleichen, also ein permanenter Verlust der Fluoreszenz, nach etwa 15 s zu sehen. Bei diesem dynamischen Prozess wird das fluoreszierende Molekül durch die Laseranregung photochemisch zerstört [141]. Da mit den Lawinen-Photodioden²¹ (PicoQuant GmbH, τ -SPAD Single Photon Counting Module) einzelne Photonen pro Zeiteinheit detektiert werden, ist es üblich, die Intensität in Hertz (Hz) bzw. Kilohertz (kHz) anzugeben. Die Intensität des konfokalen Bildes (Abbildung 3.12 (b)) ist auf einen beliebigen Wert normiert. Mithilfe des Spektrometers, welches mit einer CCD-Kamera gekoppelt ist, können außerdem Einzelmolekülspektren aufgenommen werden (vgl. Abbildung 3.12. (d)).

Leitet der Klappspiegel das Fluoreszenzsignal auf zwei APDs (vgl. Abbildung 3.11, rechts), wird es entweder von einem 50/50-Strahlteiler, einem polarisierenden Strahlteiler oder einem dichroitischen Spiegel geteilt. Der 50/50-Strahlteiler spaltet das Signal in zwei Teile mit gleicher Intensität. Der polarisierende Strahlteiler kann unterschiedliche Polarisationsrichtungen des Fluoreszenzsignals aufspalten. Ein dichroitischer Spiegel liefert wellenlängenabhängige Informationen, wie beispielsweise spektrale Verschiebungen des Fluoreszenzlichtes.

Lenkt der Klappspiegel das Signal in Richtung des Spektrometers (vgl. Abbildung 3.11, links), trifft es auf einen 70/30-Strahlteiler. Das bedeutet, dass 30 % des Signals auf eine APD und 70 % des Signals auf das mit einer CCD-Kamera gekoppelten Spektrometer (Andor Technology, SR-303i-B) abgelenkt werden. Somit können Spektren einzelner Moleküle und gleichzeitig PL Intensitätsspuren aufgenommen werden.

²¹ Avalanche photodiode (englisch), APD

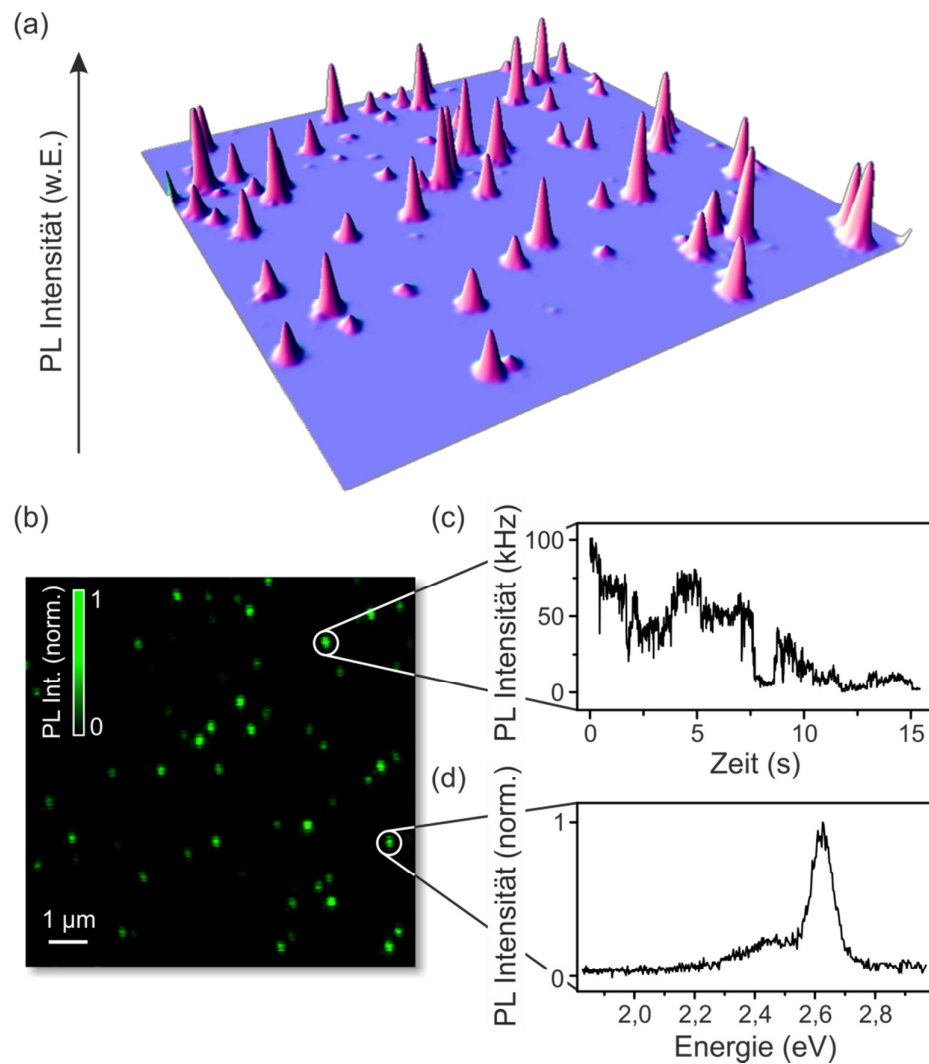


Abbildung 3.12: (a) Eine konfokale Aufnahme von PPEB Molekülen (Gauß-profile) in einer PMMA-Matrix als 3D Konturdiagramm. (b) Der gleiche Ausschnitt der Probe, nur in zweidimensionaler Darstellung. Es wurde bei einer Auflösung von 50 nm pro Pixel und einer Integrationszeit von 2 ms pro Pixel ein Bereich von $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ abgerastert. (c) Eine PL Intensitätsspur, gemessen an einem einzelnen Molekül und dargestellt mit einem Binning von 20 ms, als Funktion der Zeit. (d) Ein normiertes und über 4 s integriertes Einzelmolekülspektrum.

3.4.3 Einzelmolekülnachweis

Die Größe der PPEB-Moleküle sowie der π -konjugierten Modellsysteme liegt weit unterhalb der möglichen Auflösung eines optischen Mikroskops. Zwar wird die zu untersuchende Probe, wie bereits in Kapitel 3.2 erwähnt, auf Einzelmolekülkonzentration verdünnt. Dennoch können sich mehrere Moleküle in einem beugungsbegrenzten Punkt befinden (vgl. Abbildung 3.12). Um sicherzugehen, dass tatsächlich einzelne Moleküle untersucht werden, müssen vor den Messungen Konzentrationsreihen durchgeführt werden. Dazu werden unterschiedlich stark verdünnte Lösungen der zu untersuchenden Moleküle hergestellt. Steigt die Anzahl der Punkte auf der gemessenen Probe linear zur Konzentration, ist dies ein starkes Indiz für einzelne Moleküle. Ab einer gewissen Konzentration steigt die Anzahl der Punkte auf der Probe nicht weiter an. Dies bedeutet, dass sich mehrere Moleküle in einem Punkt überlagern und die Konzentration in der Probe zu hoch für Einzelmolekülmessungen ist.

3.5 Messmethoden

Durch die unterschiedlichen Messaufbauten ergeben sich verschiedene, für diese Arbeit benötigte Messmethoden, die im Folgenden vorgestellt werden sollen.

3.5.1 Zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung

Werden einzelne Moleküle mit einem gepulsten Laser angeregt und die Fluoreszenzphotonen mit einem Einzelphotonendetektor gemessen, ist es auch möglich, die Zeit zwischen der Anregung und der Detektion zu messen. Dieser Prozess heißt *zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung* (TCSPC²²) und ist seit Jahren eine wichtige Messmethode in der Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie [142]. Damit ist es möglich, den Fluoreszenzzerfall eines Moleküls zu ermitteln. Der Ablauf ist in Abbildung 3.13 schematisch dargestellt. Die Messung wird mit einem Laserpuls gestartet. Der Abstand zwischen zwei Laserpulsen beträgt Δt . Detektiert die APD ein Photon, sendet sie ein Signal an die Messelektronik (PicoQuant GmbH, HydraHarp 400). Mit einem zusätzlichen Triggersignal der Laserdiode kann somit die Zeitdifferenz $\Delta\tau$ zwischen Laserpuls und der Photonendetektion bestimmt werden – und dies mit einer Genauigkeit von wenigen Pikosekunden. Die Werte $\Delta\tau_i$ werden in einem Histogramm zusammengetragen (vgl. Abbildung 3.13 (b)). Ist die Anzahl der detektierten Photonen groß genug, ergibt sich ein exponentieller Abfall der Häufigkeit als Funktion der

²² Time-Correlated Single Photon Counting (englisch)

Zeit. Über das Zerfallsgesetz kann somit die Fluoreszenzlebensdauer τ_f bestimmt werden:

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_f}\right) . \quad (3.2)$$

Dabei ist $I(t)$ die Fluoreszenzintensität nach der Zeit t und I_0 unmittelbar nach dem Laserpuls. Die Fluoreszenzlebensdauer τ_f gibt daher die Zeitspanne an, nach der die Intensität auf $1/e$ abgefallen ist. Für Einzelphotonenemitter sowie für Moleküle mit identischen Chromophoren erwartet man einen monoexponentiellen Abfall, für multichromophore Systeme, bei denen die einzelnen Emitter unterschiedliche Fluoreszenzlebensdauern haben, einen multiexponentiellen Abfall.

Um mögliche Messfehler zu vermeiden, sollte die Intensität der Laserdiode nicht zu hoch sein. Dies bedeutet, dass bei einer PL Intensität von ungefähr 100 kHz (vgl. Abbildung 3.12 (b)) und einer Pulsfrequenz des Lasers von 80 MHz nur circa jede tausendste Anregung auch zu einem Fluoreszenzphoton führt. Damit wird eine Emission von mehreren Photonen zwischen zwei aufeinanderfolgende Laserpulsen vermieden. Durch die elektronisch bedingte Totzeit²³ des Detektors kann nur ein Photon, und somit nur das erste innerhalb einer Laserperiode, detektiert werden. Zu hohe Anregungsintensitäten würden daher zu einer Verkürzung der Fluoreszenzlebensdauer führen [70].

Der Zeitabstand zwischen zwei Pulsen sollte außerdem um eine Größenordnung höher als die Zerfallszeit eines fluoreszierenden Moleküls gewählt werden. So wird vermieden, dass ein Photon dem darauf folgenden Laserpuls zugeordnet wird. Bei den Messungen von PPEB-Molekülen mit einer Fluoreszenzlebensdauer von $0,4 \text{ ns} < \tau_f < 1,2 \text{ ns}$ wurde beispielsweise eine Laserfrequenz von 80 MHz gewählt, was einem Pulsabstand von 12,5 ns entspricht.

²³ Aufgrund der Ansprechzeit der Messelektronik kann in dieser Zeit kein weiteres Photon detektiert werden.

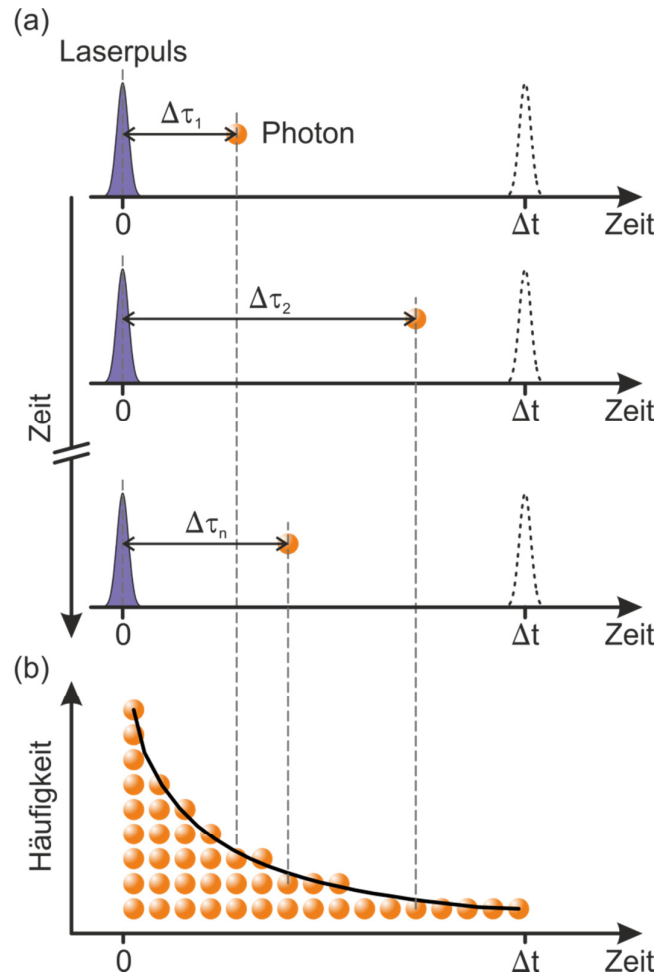


Abbildung 3.13: Schematische Darstellung der einzelnen Schritte zur Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer. **(a)** Der zeitliche Abstand zwischen zwei Laserpulsen (violett) ist Δt und die Zeit zwischen einem Laserpuls und einem detektierten Photon (oranger Punkt) ist $\Delta\tau_i$. **(b)** Die Werte von $\Delta\tau_i$ werden in einem Histogramm zusammengefasst. Ist die Anzahl der detektierten Photonen ausreichend groß, kann die Fluoreszenzlebensdauer über eine exponentielle Funktion (schwarze Kurve) bestimmt werden.

3.5.2 Hanbury Brown-Twiss-Experiment

Mithilfe des Hanbury Brown-Twiss-Experiments lässt sich die Anzahl der unabhängigen Emitter eines fluoreszierenden Moleküls bestimmen [143]. Hierfür wird am konfokalen Messaufbau eine gepulste Anregung gewählt. Ein 50/50-Strahlteiler lenkt die Fluoreszenzphotonen auf zwei Einzelphotonendetektoren (vgl. Abbildung 3.14 (a)). Anschließend wird eine Kreuzkorrelation zwischen den beiden Kanälen berechnet. Die Messung startet bei der Detektion eines Photons auf einem der beiden Kanäle und stoppt bei der Detektion eines weiteren Photons auf dem anderen Kanal. Die Zeitunterschiede $\Delta\tau$ zwischen zwei Photonen werden in Intervallen der Anregungspulse des Lasers angegeben und deren Häufigkeit wird in einem Histogramm zusammengefasst (vgl. Abbildung 3.14 (b)). Bei geeigneter großer Anzahl an gemessenen Zeitunterschieden nähern sich die Balken bei $\Delta\tau \neq 0$ (laterale Balken) annähernd dem gleichen Wert an. Die durchschnittliche Anzahl dieser wird mit N_L angegeben.

Ein quantenmechanisches Zwei-Niveau-System, welches energetisch durch den Laser angeregt werden kann, befindet sich entweder im Grundzustand oder im angeregten Zustand. Es kann daher pro Laserpuls maximal einmal angeregt werden und jeweils nur ein Photon emittieren. Die Messung eines Zeitunterschiedes von $\Delta\tau = 0$ ist daher für ein solches System nicht möglich. Das Histogramm über die Zeitunterschiede zeigt ein Minimum bei $\Delta\tau = 0$, wobei die Anzahl N_Z beträgt. Dieses Verhalten ist als *Antibunching* bekannt [143-145]. Aus dem gemessenen Verhältnis von N_Z zu N_L (Antibunching-Kontrast) lässt sich wiederum nicht nur bestimmen, ob es sich um einen einzelnen Emitter handelt. Auch die Anzahl der Emitter N eines Systems kann abgeschätzt werden durch [143]

$$N = \left(1 - \frac{N_Z}{N_L}\right)^{-1} . \quad (3.3)$$

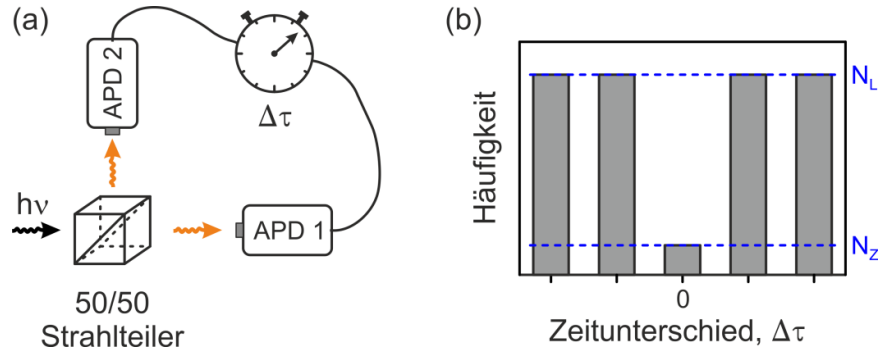


Abbildung 3.14: (a) Schematischer Aufbau des Hanbury Brown-Twiss-Experiments. Die Photonen werden über einen 50/50-Strahlteiler auf zwei Einzelphotonendetektoren (APDs) gelenkt, um den Zeitunterschied $\Delta\tau$ zwischen zwei aufeinanderfolgenden Photonen zu messen. Dieser wird in Intervallen der Anregungspulse des Lasers angegeben, wobei die Häufigkeit in einem Histogramm dargestellt wird. Ein Beispiel dafür ist in (b) dargestellt. Aus dem Verhältnis der Höhe der Balken bei $\Delta\tau \neq 0$ (N_L) und der Höhe des zentralen Balkens bei $\Delta\tau = 0$ (N_Z) kann die Anzahl der Emitter eines fluoreszierenden Moleküls nach Gleichung (3.3) abgeschätzt werden.

Aufgrund des Signal-Rausch-Verhältnisses (S/R), verursacht durch die Dunkelzählrate der Einzelphotonendetektoren, sowie der unspezifischen Hintergrundfluoreszenz, ist der zentrale Balken nie vollständig bei null. Mit der Annahme, dass S/R auf beiden Detektoren gleich ist, lässt sich das Verhältnis der theoretischen Werte für N_Z^* und N_L^* mit folgender Formel berechnen [143]:

$$\frac{N_Z^*}{N_L^*} = \frac{1 + \frac{S}{R}}{\left(1 + \frac{S}{2R}\right)^2} \quad . \quad (3.4)$$

Bei einem Signal-Rausch-Verhältnis von beispielsweise $S/N = 20$ ergibt sich daher ein Wert von $N_Z^*/N_L^* = 0,17$. Das heißt: Obwohl der zentrale Balken nicht bei null liegt, kann es sich dennoch um einen einzelnen Emitter handeln. Auf diese Weise lässt sich außerdem das Verhältnis berechnen, welches für zwei unabhängige Emitter zu erwarten wäre [143]:

$$\frac{N_Z^*}{N_L^*} = \frac{1 + \frac{S}{R} + \frac{1}{2} \left(\frac{S}{2R} \right)^2}{1 + \frac{S}{R} + \left(\frac{S}{2R} \right)^2} . \quad (3.5)$$

3.5.3 Polarisationsaufgelöste Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie

Durch die polarisationsaufgelöste Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie ist es möglich, die Orientierung einzelner Chromophore sowie die Konformation, welche die räumliche Anordnung aller Atome im dreidimensionalen Raum beschreibt, von konjugierten Polymeren zu bestimmen.

Für die *Anregungspolarisationsspektroskopie* wird im Rahmen dieser Arbeit Weitfeld-Laseranregung verwendet. Der elektrooptische Modulator rotiert dabei die lineare Polarisation des Lasers in der Probenebene. Schematisch ist diese Messmethode in Abbildung 3.15 dargestellt. Die Messung des Fluoreszenzlichtes lässt Rückschlüsse auf die Anordnung der Absorptionsdipole eines Moleküls zu [16,19,78,79,146]. Hierzu wird die Intensität I , in Abhängigkeit des Winkels θ des linear polarisierten Lichtes in der Probenebene, gemessen. Diesen Zusammenhang beschreibt das Gesetz von Malus [19]:

$$I(\theta) \propto 1 + M \cos 2(\theta - \phi) . \quad (3.6)$$

Dabei ist die Phase ϕ der Winkel der maximalen Absorption und gibt somit die Lage des Übergangsdipolmoments für maximale Emission an. Die Modulationstiefe M kann aus der minimalen (I_{\min}) und der maximalen Fluoreszenzintensität (I_{\max}) bei einer oder mehreren Umdrehungen des Polarisationswinkels der Anregung bestimmt werden durch [147]

$$M = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}} . \quad (3.7)$$

Der Wert für die Modulationstiefe liegt zwischen null und eins, wobei $M = 0$ eine isotrope Absorption bedeutet, bei der Licht in jeder beliebigen Polarisation und jeder Polarisationsrichtung absorbiert werden kann. Bei $M = 1$ wird hingegen nur linear polarisiertes Licht in eine bestimmte Raumrichtung absorbiert. Als Einschränkung ist anzumerken, dass die gemessenen Intensitäten I_{\min} und I_{\max} nur der Projektion der gemessenen Moleküle in der x - y Ebene entsprechen. Nach dem Lackschleudern der Probe sind die Moleküle in einem 50 nm dicken Film aufgrund von Scherkräften

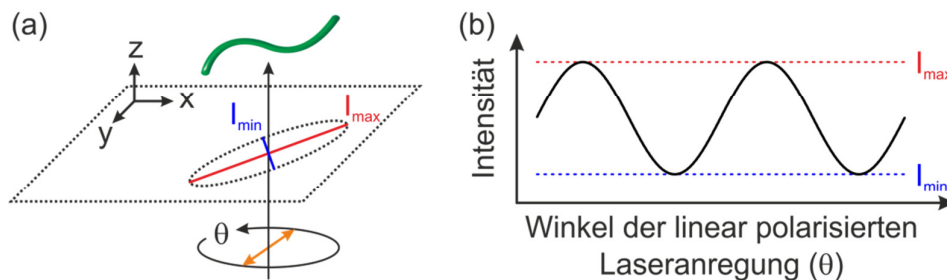


Abbildung 3.15: Schematische Darstellung der Anregungsanisotropiemessung von einzelnen Molekülen. **(a)** Das linear polarisierte Licht der Laseranregung wird in der x - y Ebene (Probenebene) moduliert. Eine maximale Anregung und somit eine maximale Fluoreszenzintensität (I_{\max}) ergibt sich entlang des Übergangsdipolmoments. Senkrecht dazu ist eine minimale Intensität (I_{\min}) der Emission zu beobachten. Die gemessenen Intensitäten entsprechen der Projektion der gemessenen Moleküle (gestrichene Ellipse) in der x - y Ebene. **(b)** Aus der Modulation der Fluoreszenzintensität als Funktion zum Winkel der linear polarisierten Anregung kann die Modulationstiefe für einzelne Moleküle nach Gleichung (3.7) bestimmt werden.

jedoch bereits sehr stark in der x - y Ebene ausgerichtet, wie Würsch *et al.* zeigten [148].

Die *Emissionspolarisationsspektroskopie* findet unter konfokaler Laseranregung statt. Dabei spaltet ein polarisierender Strahlteiler das Fluoreszenzsignal eines einzelnen Moleküls in zwei orthogonale Komponenten I_x und I_y der linearen Polarisation auf (vgl. Abbildung 3.16 (a)). Aus dem detektierten Signal können dadurch Informationen bezüglich der Abstrahlcharakteristik beziehungsweise der Orientierung des Emissionsdipolmoments eines Moleküls gewonnen werden. Dazu wird der lineare Dichroismus (LD) berechnet mit

$$LD = \frac{I_x - I_y}{I_x + I_y} . \quad (3.8)$$

Für ein Molekül, das linear polarisiertes Licht emittiert, liegen die Werte des berechneten linearen Dichroismus je nach Orientierung des Dipols in der Probenebene zwischen -1 und $+1$. Liegt der Dipol parallel zur x -Achse, ergibt sich ein Wert von $LD = -1$. Liegt er senkrecht dazu, ergibt sich ein Wert von $LD = +1$ (vgl. Abbildung 3.16 (a)). Es ist aber auch ein Wert von $LD = 0$ möglich, wenn der Dipol im

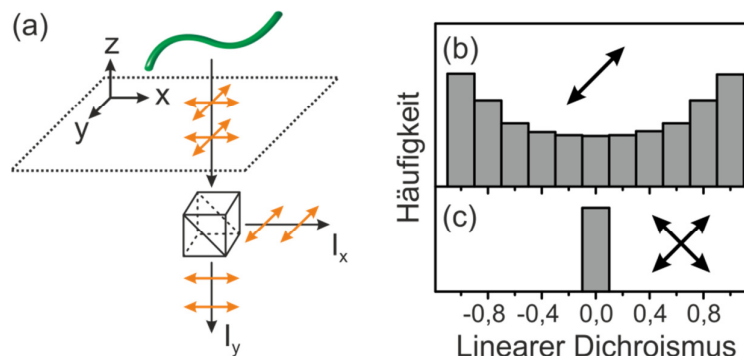


Abbildung 3.16: Schematische Darstellung der Emissionspolarisations-spektroskopie an einzelnen Molekülen. (a) Um die Polarisationsrichtung des Fluoreszenzsignals eines Moleküls zu bestimmen, trennt ein polarisierender Strahlteiler das emittierte Licht in zwei orthogonale Komponenten I_x und I_y der linearen Polarisation. Daraus lassen sich der lineare Dichroismus nach Gleichung (3.8) berechnen und die Häufigkeiten in einem Histogramm darstellen. Ein simuliertes Histogramm ergibt für (b) einen perfekt linearen Emittierer eine breite und für (c) einen isotropen Emittierer eine schmale Verteilung.

45° Winkel zur Achse des polarisierenden Strahlteilers emittiert. Für einen Emittierer, der isotrop in beide Richtungen abstrahlt, wenn also $I_x = I_y$ gilt, ergibt sich ebenfalls ein Wert von $LD = 0$. Es werden daher eine große Anzahl von Werten des linearen Dichroismus gemessen und in einem Histogramm dargestellt, um zwischen einem isotrop emittierenden Molekül und einem Molekül, welches linear polarisiertes Licht emittiert, zu unterscheiden. Eine Simulation dieser beiden Fälle ist in Abbildung 3.16 (b) und (c) dargestellt. Moleküle mit einem perfekten Dipol, die zufällig in der Probenebene orientiert sind, ergeben eine breite Verteilung mit Maxima bei den Werten $LD = -1$ und $LD = +1$ und einem Minimum bei $LD = 0$. Bei einem isotropen Emittierer ist eine schmale Verteilung um Null zu erwarten.

3.5.4 Messung der molekularen Helligkeit

Eine weitere wichtige Größe zum Vergleichen von Molekülen ist die *molekulare Helligkeit* (MB²⁴). Experimentell wird diese über Fluoreszenzkorrelations-

²⁴ Molecular brightness (englisch)

spektroskopie (FCS²⁵) bestimmt. Die in Toluol gelöste Probe befindet sich dazu in einer Probenkammer über dem Objektiv. Die konfokale Anregung erzeugt in der Flüssigkeit ein Anregungsvolumen in Form eines Ellipsoids. Ein 50/50-Strahlteiler lenkt das entstehende Fluoreszenzsignal auf zwei APDs. Das gemessene Fluoreszenzsignal als Funktion der Zeit zeigt Spitzen der Intensität, und zwar immer wenn ein fluoreszierendes Molekül durch den Fokus diffundiert. Werden die Intensitätsspurten der beiden Kanäle um die Zeit τ gegeneinander verschoben, entsteht eine Abhängigkeit, die durch eine Kreuzkorrelationsfunktion²⁶ zweiter Ordnung $g^{(2)}(\tau)$ definiert ist [70]:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I_1(t) \cdot I_2(t + \tau) \rangle}{\langle I_1 \rangle \cdot \langle I_2 \rangle} \quad . \quad (3.9)$$

In Abbildung 3.17 ist ein Beispiel einer Korrelationskurve für Dimer-Modellsysteme mit einem Abstand von 14 Å (vgl. Kapitel 3.1.2) gezeigt. Bei der Annahme einer zweidimensionalen Diffusion der Moleküle durch den Fokus lassen sich die experimentellen Daten mit folgender Funktion anpassen [70]:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{1}{\langle N \rangle} \left(1 + \frac{\tau}{\tau_D} \right)^{-1} \quad . \quad (3.10)$$

Hierbei ist τ_D ist die charakteristische Diffusionszeit der Moleküle durch das Anregungsvolumen. $\langle N \rangle$ gibt die mittlere Anzahl der Moleküle an, die sich zur selben Zeit im Fokus befinden. Aus dieser lassen sich $\langle N \rangle$ und τ_D ablesen, wodurch sich die molekulare Helligkeit bestimmen lässt mit [70,149]

$$MB = \frac{I}{\langle N \rangle} \quad . \quad (3.11)$$

²⁵ Fluorescence correlation spectroscopy (englisch)

²⁶ Bei der Detektion des Fluoreszenzsignals auf nur einer APD und einer Korrelation der Intensitätsspur mit sich selbst spricht man von einer Autokorrelationsfunktion.

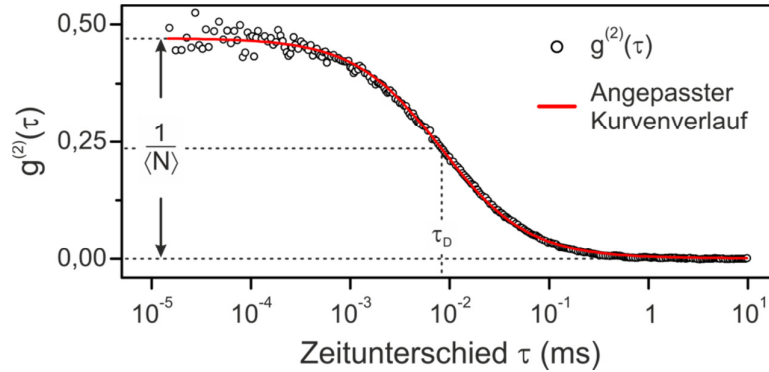


Abbildung 3.17: Beispiel einer Korrelationskurve $g^{(2)}(\tau)$ (schwarze Kreise) für das 14 Å Dimer, gemessen als Funktion der Zeit. Die rote Linie beschreibt den mit Gleichung (3.10) angepassten Kurvenverlauf. Damit lassen sich die mittlere Anzahl der Moleküle $\langle N \rangle$ und die charakteristische Diffusionszeit τ_D der Moleküle durch das Anregungsvolumen bestimmen.

Dabei ist die Intensität I unter anderem von der Anregungsleistung, der Detektionseffizienz und der Aufnahmezeit abhängig. Es können daher Moleküle bei gleichen Messbedingungen miteinander verglichen, jedoch kein absoluter Wert für die molekulare Helligkeit angegeben werden.

3.5.5 Bestimmung der Fluoreszenz-Quantenausbeute

Wie in Kapitel 2.1 bereits erwähnt, beschreibt die Fluoreszenz-Quantenausbeute QY , welcher Anteil des absorbierten Lichts strahlend wieder abgegeben wird. Die zuverlässigste Methode, diese zu bestimmen, ist die vergleichende Messung mit einer Probe, deren Quantenausbeute bereits bekannt ist [150]. Diese sollte außerdem in denselben Energiebereich absorbieren wie die zu untersuchende Probe. Als Vergleichsprobe (VP) dient daher der Fluoreszenzmarker ATTO 390 (ATTO-TEC GmbH) mit $QY_{\text{ATTO}} = 90\%$.

Die Ensemblespektren in der Absorption wurden dazu im Perkin Elmer Spektrometer bei einer Anregungsenergie von 3,06 eV für unterschiedlich stark verdünnte Lösungen gemessen. Die Stärke der Verdünnung sollte dabei so gewählt werden, fluoreszenzlöschende Effekte und Reabsorptionen ausschließen zu können. Die Emissionsspektren wurden mit einem Horiba Jobin-Yvon Fluoromax 4 Fluoreszenzspektrometer gemessen. Trägt man die jeweiligen integrierten Fluoreszenzintensitäten gegen

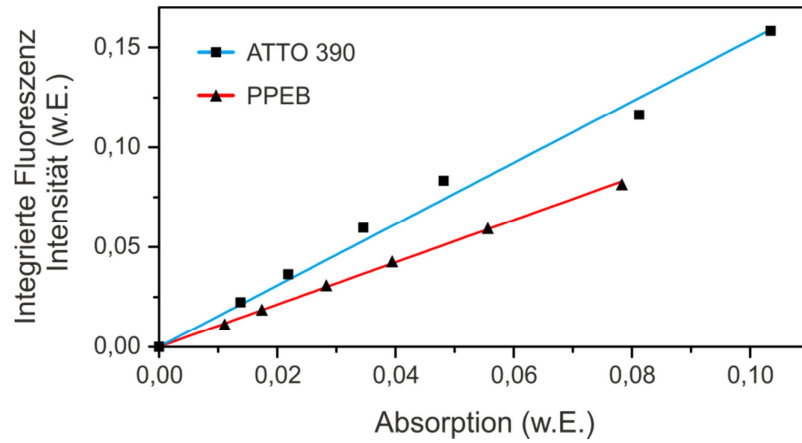


Abbildung 3.18: Beispiel einer Messung zur Bestimmung der Fluoreszenz-Quantenausbeute. Die integrierten Fluoreszenzintensitäten und die Absorptionen von ATTO 390 (Quadrate) und PPEB (Dreiecke) werden gegeneinander aufgetragen. Aus den angepassten Ursprungsgeraden für ATTO 390 (blau) und PPEB (rot) werden die Steigungen berechnet.

den dazugehörigen Grad der Absorptionen auf, wobei beide in willkürlichen Einheiten (w.E.) angegeben werden, entstehen Ursprungsgeraden mit den Steigungen g_x für die zu untersuchende Probe und g_{VP} für die Vergleichsprobe (vgl. Abbildung 3.18). Die Fluoreszenz-Quantenausbeute der Probe QY_x lässt sich mit folgender Formel berechnen [150]:

$$QY_x = QY_{VP} \cdot \left(\frac{g_x}{g_{VP}} \right) \cdot \left(\frac{n_x}{n_{VP}} \right)^2 . \quad (3.12)$$

Dabei sind n_x und n_{VP} die beiden Brechungsindizes des Stoffes, in dem die Proben gelöst sind. Für die in dieser Arbeit untersuchten Proben wurde Toluol und für ATTO 390 wurde Wasser als Lösungsmittel verwendet.

4 π -konjugierte Modellsysteme

In diesem Abschnitt werden π -konjugierte Dimere und Trimere vorgestellt, die als Modellsysteme für den inkohärenten Energietransfer und die kohärente Kopplung zwischen Chromophoren einer konjugierten Polymerkette dienen. Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie dient dabei als Technik, um diese Effekte messen und eventuelle statische oder dynamische Heterogenität aufzulösen. Die meisten Ergebnisse dieses Kapitels wurden bereits veröffentlicht [134,151].

Einzelne Polymerketten können als Aneinanderreihung benachbarter Chromophore verstanden werden, deren spektroskopische Parameter sich aufgrund verschiedener Konjugationslängen und Formen unterscheiden [19,66,152,153]. Von besonderer Bedeutung ist die Wechselwirkung zwischen den Chromophoren, da diese die späteren Volumeneigenschaften des Materials bestimmen. Die Heterogenität und die unbekannte Anzahl von Chromophoren in Polymerketten macht eine genaue Untersuchung des Energietransfers in Form von FRET und der kohärenten Kopplung fast unmöglich. Um die photophysikalischen Eigenschaften dennoch zu studieren, werden Messungen an π -konjugierten Modellsystemen durchgeführt.

Im ersten Teil werden die Struktur sowie optische Eigenschaften der Modellsysteme untersucht. Mithilfe von Anregungspolarisationsspektroskopie wird an einzelnen Molekülen die Morphologie der Modellsysteme überprüft und mit einer Monte-Carlo-Simulation verglichen. Die molekulare Helligkeit und die Fluoreszenzquantenausbeute sowie die Ensemblespektren der Absorption und der Emission sollen klären, ob die Dimere zur Untersuchung von FRET unabhängig voneinander emittieren. Mit einem Hanbury Brown-Twiss-Experiment wird die Anzahl der emittierenden Chromophore überprüft. Die Modellsysteme zur Untersuchung von kohärenter Kopplung werden erst auf ihre Morphologie hin untersucht, um Biegung als überlagernden Effekt auszuschließen. Anschließend werden die Dimere und das Trimer mithilfe der Ensemblespektren auf erste spektroskopische Anzeichen auf kohärente Kopplung untersucht.

Um Aussagen über FRET zwischen zwei identischen Chromophoren machen zu können, werden die Emissionsdipolmomente auf kurzen (Millisekunden) und langen (Sekunden) Zeitskalen untersucht. Dies geschieht mit der Erfassung des linearen

Dichroismus der aus konfokalen Scanbildern der Probe mit Einzelmolekülkonzentration und aus PL Intensitätsspuren einzelner Moleküle extrahiert wird.

Schließlich soll geklärt werden, ob kohärente Kopplung in Dimer-Modellsystemen bei kleiner werdenden Abstand zwischen den Chromophoren oder in Trimer-Modellsystemen durch ein zusätzliches Chromophor entsteht. Mithilfe von Emissionsspektren und der gleichzeitigen Messung der Fluoreszenzlebensdauer ist dies auf Einzelmolekülebene möglich. Auf diese Weise können sogar Dynamiken in der interchromophoren Kopplung an einem einzelnen Molekül aufgedeckt werden.

4.1 Struktur und optische Eigenschaften der Modellsysteme

In diesem Abschnitt soll überprüft werden, ob sich die Modellsysteme für die Untersuchung von *homo*-FRET und kohärenter Kopplung eignen.

4.1.1 Dimer-Modellsysteme für *homo*-FRET

Als Modellsystem um den Energietransfer zwischen zwei gleichen Chromophoren zu untersuchen dienen das Dimer mit einem Abstand von 14 Å zwischen den Chromophoren (vgl. Abbildung 3.4 (b)) und das offene Dimer, bei dem die Oligomere nur mit einer einzelnen Klammer an einer der beiden Seiten verbunden sind (vgl. Abbildung 3.5). Bei letzterem können sich die Oligomere frei um die Achse des jeweiligen Klammerarms drehen. Das geschlossene und das offene Dimer sollen daher ein Modellsystem für ein geordnetes und ein ungeordnetes π -konjugiertes System repräsentieren.

Mit Anregungspolarisationsspektroskopie an einzelnen Molekülen soll die Konformation der Dimere überprüft werden. Dazu wurde für jedes Dimer das Fluoreszenzlicht gemessen und die Modulationstiefe nach Gleichung (3.7) berechnet. Abbildung 4.1 zeigt das Histogramm über diese Werte (graue Balken) für 1428 geschlossene (vgl. Abbildung 4.1 (a)) und 1741 offene Dimere (vgl. Abbildung 4.1 (b)). Für die geschlossenen Dimere ist eine schmale Verteilung mit einem Maximum bei $M = 0,85$ zu sehen. Bei den offenen Dimeren ist zwar auch ein Maximum bei hohen Werten zu erkennen, aber die Verteilung ist breit mit Werten von $M = 0$ bis $M = 1$. Das Histogramm der geschlossenen Dimere kann mit einer einzelnen Gaußverteilung beschrieben werden (vgl. Abbildung 4.1 (a), orange Kurve). Das der offenen Dimere hingegen ist mit einer aus zwei Gaußverteilungen zusammengesetzten Kurve angepasst (vgl. Abbildung 4.1 (b), rote und grüne Kurve). Die orangen Kurven sollen verdeutlichen, dass die Verteilung der offenen Dimere als eine Zusammensetzung aus zwei Populationen verstanden werden kann. Einer, bei der die Chromophore parallel zueinander stehen (rote Kurve) und einer, bei der sie in einen beliebigen Winkel zueinander stehen (grüne Kurve). Die beiden Konformationen sind schematisch in Abbildung 4.1 (b) dargestellt. Um diese Interpretation zu untermauern wurde von Dr. Sebastian Bange eine Monte-Carlo-Simulation der Orientierung einzelner Moleküle in einer Matrix durchgeführt [134]. Dazu wurden die Oligomere der Dimere in zehn einzelne Absorptionsdipole unterteilt, bei konstant bleibender Gesamtoszillator-

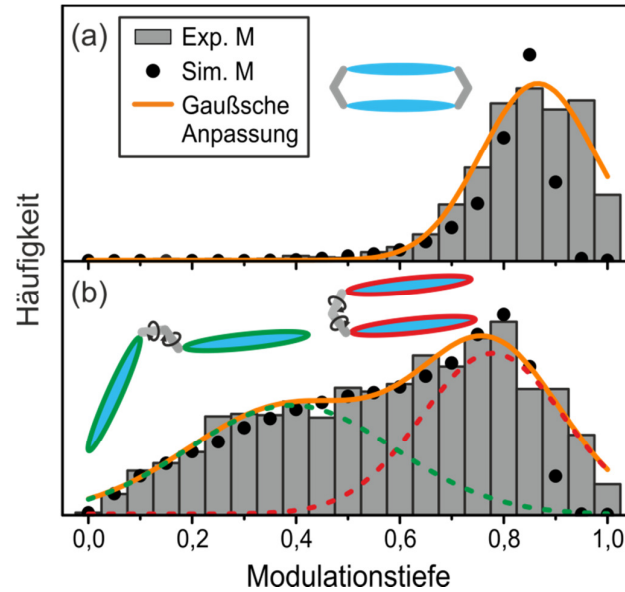


Abbildung 4.1: Histogramme der gemessenen PL Anregungspolarisationsmodulationstiefe (graue Balken) **(a)** des geschlossenen und **(b)** offenen Dimers. Die Verteilungen sind mit einer bzw. zwei Gaußkurven angepasst (orange, grüne und rote Kurven). In den jeweiligen Histogrammen sind auch die Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulationen (schwarze Punkte) für mögliche Konformationen für das geschlossene und offene Dimer gezeigt.

stärke. Zusätzlich wurde die Ausrichtung jedes Segments zufällig um die Orientierungsachse des Oligomers verteilt bis zu einem maximalen Biegungswinkel. Diese Parameter wurden dazu verwendet, zwei parallele Chromophore zu beschreiben und eine Verteilung der Modulationstiefen zu simulieren. Diese ist in Form von schwarzen Punkten in Abbildung 4.1 (a) zu sehen. Es ergibt sich eine Verteilung um einen Maximalwert von $M = 0,83$. Dabei trifft die Simulation das Maximum des Histogramms sehr gut, die Abweichung von den höheren Werten kann das Modell jedoch nicht erklären. Ein möglicher Grund dafür ist das experimentelle Rauschen, welches in der Simulation nicht berücksichtigt wurde. Außerdem hängt die Form des simulierten Histogramms stark von der Wahl der Wahrscheinlichkeitsverteilung ab, welche die Freiheitsgrade und somit die Form eines einzelnen Oligomers beschreibt. Ein Beispiel dafür ist die Biegung. Die Variationen der Form sollen in erster Näherung jedoch vernachlässigt werden, da im folgenden Abschnitt die Wechselwirkung zweier Chromophore untersucht wird. Wichtiger ist die Rotation der einzelnen Oligomere um den jeweiligen Klammerarm des offenen Dimers (vgl. Abbildung 3.5). Wie in

Abschnitt 3.1.2 bereits erwähnt, wurde diese mit Hilfe eines von Goller *et al.* berechneten [133], realistischen Rotationspotentials simuliert. Die Form des Histogramms in Abbildung 4.1 lässt sich gut mit der Simulation reproduzieren und ist daher eine Bestätigung, dass die Population der niedrigen Werte der Modulationstiefe auf die Drehung zurück zu führen ist. Eine genauere Analyse der verschiedenen Konformationen der Oligomere im offenen Dimer sind in den *supporting information* von [134] zu finden. Die gute Übereinstimmung der experimentellen und der simulierten Werte der Modulationstiefe legt jedoch nahe, dass keine zusätzliche intramolekulare Wechselwirkung die relative Lage der Oligomere zueinander bestimmt.

Um FRET zwischen zwei voneinander unabhängigen Chromophoren der Modellsysteme zu untersuchen, darf keine kohärente Kopplung zwischen den Oligomeren des Dimers existieren. Um diese auszuschließen, wurden die molekulare Helligkeit nach Abschnitt 3.5.4, die Fluoreszenz-Quantenausbeute nach Abschnitt 3.5.5 sowie die Ensemblespektren der Absorption und Emission bestimmt. Bei einer Anregungsenergie von 3,06 eV wurde eine molekulare Helligkeit von $MB = 31,8 \pm 0,3 \text{ kHz}$ an einem einzelnen Oligomer und unabhängig von der Konformation $MB = 59,2 \pm 0,6 \text{ kHz}$ bzw. $MB = 60,8 \pm 0,5 \text{ kHz}$ am offenen bzw. geschlossenen Dimer gemessen. Die Messung der Fluoreszenz-Quantenausbeuten ergaben für das Monomer $QY = 64 \pm 5 \%$ und für die offenen und geschlossenen Dimere jeweils $QY = 65 \pm 5 \%$. In Abbildung 4.2 sind die normierten Ensemblespektren der Absorption und Emission des Monomers sowie des geschlossenen und offenen Dimers zu sehen. Das Monomer sowie die beiden Dimere zeigen eine breite Absorption bei 2,92 eV. Der 0-0 Übergang der Emission ist jeweils bei 2,64 eV zu sehen. Die vibronische Struktur verbreitert das Spektrum hin zu niedrigeren Energien. Bei kohärenter Kopplung zwischen den Chromophoren ist eine Verschiebung der Absorptions- und der Emissionspektren im Vergleich zum Monomer nach Kapitel 2.3.4 zu erwarten. Diese ist für die beiden Dimere jedoch nicht erkennbar.

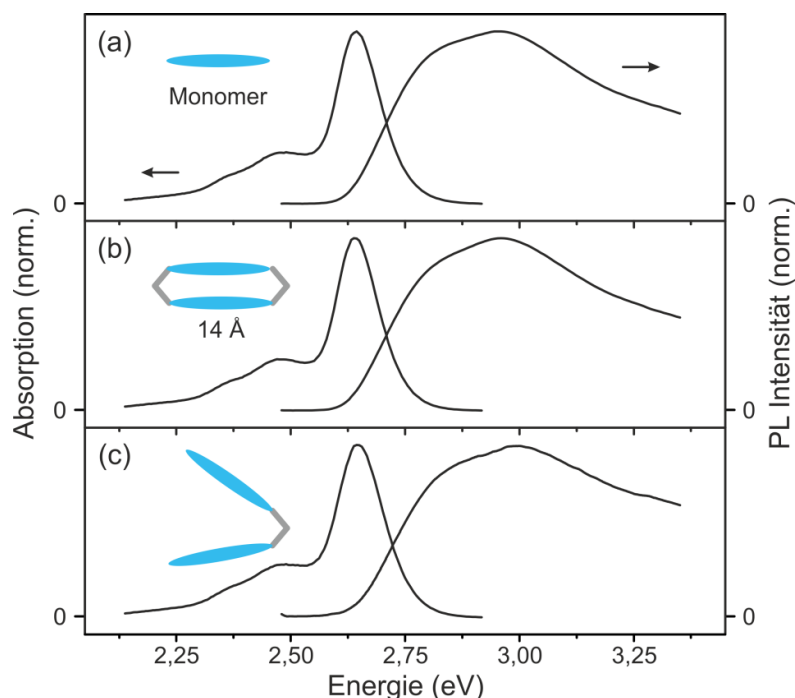


Abbildung 4.2: Die normierten Ensemblespektren der Absorption und Emission des Monomers (a), des geschlossenen (b) und des offenen (c) Dimers gelöst in Toluol. Das Maximum des 0-0 Übergangs der Emission ist in allen Graphen bei etwa 2,64 eV. Auch in der Absorption ist keine signifikante Verschiebung im Vergleich zum Monomer zu erkennen.

Ein Hanbury Brown-Twiss-Experiment wird dazu verwendet, um die Anzahl der emittierenden Chromophore der Modellsysteme zu bestimmen (vgl. Kapitel 3.5.2). Für die Anregung der Dimere wurde eine Pulsfrequenz des Lasers von 80 MHz gewählt, was einer Zeit von 12,5 ns zwischen den Laserpulsen entspricht. Ein Histogramm der Zeitunterschiede ($\Delta\tau$) von den Fluoreszenzphotonen ist in Abbildung 4.3 (a) für geschlossene und in Abbildung 4.3 (b) für offene Dimere zu sehen. Dabei wurden die Ergebnisse von jeweils ~ 100 einzelnen Molekülen zusammengefasst, um eine genügend hohe Statistik für aussagekräftige Histogramme zu erhalten. Um das Ergebnis besser darstellen zu können, ist nur ein Bereich von $-2\Delta\tau$ bis $2\Delta\tau$ dargestellt. Für beide Histogramme ist ein klares Minimum bei zentralen Balken ($\Delta\tau = 0$) zu erkennen. Dadurch ergibt sich ein N_Z/N_L -Verhältnis von $N_Z/N_L = 0,21$ für die geschlossenen und $N_Z/N_L = 0,20$ für die offenen Dimere. Durch das gemessene Signal-Rausch-Verhältnis von $S/R \approx 20$ ergibt sich ein erwarteter Wert von $N_Z^*/N_L^* =$

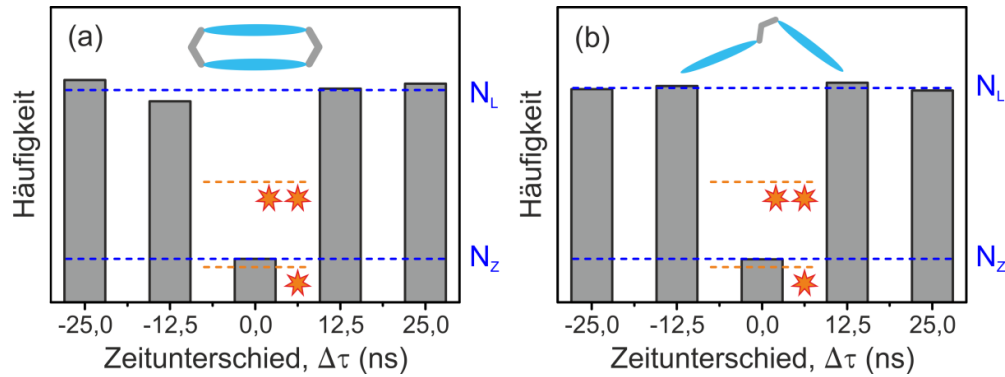


Abbildung 4.3: Histogramm der Zeitunterschiede ($\Delta\tau$) zweier aufeinanderfolgenden Fluoreszenzphotonen für ~ 100 der geschlossenen (a) und ~ 100 der offenen Dimere (b). Diese wurden bei einer Anregungsfrequenz des Lasers von 80 MHz gemessen, was einen Pulsabstand von 12,5 ns entspricht. Das N_Z/N_L -Verhältnis (blaue Linien) liegt bei 0,21 für die geschlossenen und bei 0,20 für die offenen Dimere. Die orangen Linien zeigen die aus dem Signal-Rausch-Verhältnis berechneten Werte für einen (unten) und zwei (oben) Emittor.

0,17 für einen und $N_Z^*/N_L^* = 0,59$ für zwei Emittor. In Abbildung 4.3 ist dies durch die orangen Linien und die orangen Sterne symbolisiert.

4.1.2 Modellsysteme für kohärente Kopplung

Als Modellsystem zur Untersuchung von kohärenter Kopplung zwischen Chromophoren, dienen Dimere mit den Abständen 21 Å, 14 Å, 7,0 Å und 4,6 Å zwischen den Oligomeren (vgl. Abbildung 3.4 (a) – (d)) und ein Trimer-Modellsystem (vgl. Abbildung 3.4 (f)). Bei Verringerung des Abstands, wird intramolekulare kohärente Kopplung in den Modellsystemen erwartet (vgl. Kapitel 2.3.4). Die kleinsten Abstände der Dimere sind vergleichbar mit den Abständen von Chromophoren parallel aneinandergereihten P3HT-Ketten in Polymerfilmen, die Anzeichen von kohärenter Kopplung zeigen [48,132]. Außerdem sollte sich durch eine höhere Anzahl an gekoppelten Chromophoren auch die Oszillatorstärke – und somit auch die Stärke der Kopplung – erhöhen.

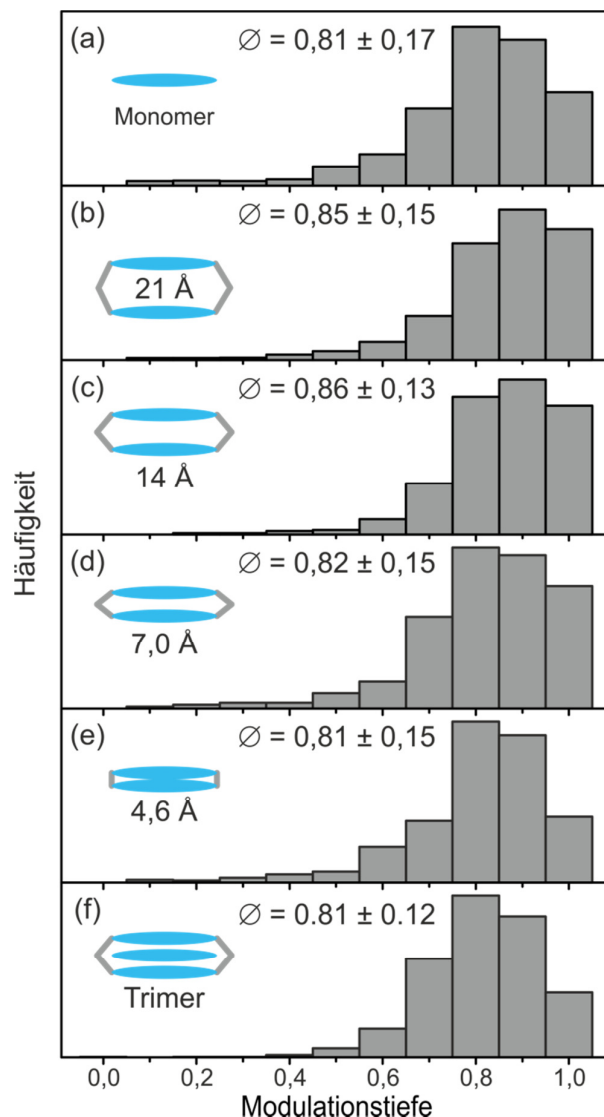


Abbildung 4.4: Histogramme der gemessenen PL Anregungspolarisationsmodulationstiefe für das Monomer (a), die verschiedenen Dimere (b) – (e) und das Trimer (f). Die Verteilungen ergeben sich aus den Messdaten von jeweils mindestens 300 einzelnen Molekülen. Der durchschnittliche Wert der Modulationstiefe und die Standardabweichung sind für alle Histogramme angegeben.

Da die Kopplung paralleler Chromophore mit einem festen Abstand zueinander untersucht und nicht von Effekten durch verbogene Chromophore überlagert werden soll, müssen die jeweiligen Oligomere der Modellsysteme gerade sein. Um dies sicher zu stellen, wird die Konformation wie in Abschnitt 4.1.1 mit Hilfe von Anre-

gungspolarisationsspektroskopie überprüft. In Abbildung 4.4 sind die Werte der Modulationstiefe für das Monomer, die verschiedenen Dimere und das Trimer, gemessen an jeweils mindestens 300 einzelnen Molekülen, und die daraus berechneten Durchschnittswerte zu sehen. Alle Histogramme zeigen eine schmale Verteilung mit einem Maximum bei hohen Werten. Die Durchschnittswerte der Modulationstiefe liegen zwischen $M = 0,81$ für das Monomer, das 4,6 Å Dimer und das Trimer und $M = 0,86$ für das 14 Å Dimer.

Um erste spektroskopische Hinweise für kohärente Kopplung in den Modellsystemen zu erkennen, werden die normierten Ensemblespektren der Absorption und Emission des Monomers, der Dimere und des Trimers gemessen. Diese sind in Abbildung 4.5 zu sehen. Abbildung 4.5 (a) zeigt wieder die Spektren des Monomers die in Abbildung 4.2 (a) schon gezeigt wurden mit dem Maximum der Absorption bei 2,92 eV und dem Maximum der Emission bei 2,64 eV. Während das Emissionsspektrum des 21 Å Dimers und des 14 Å Dimers noch keine Verschiebung zeigt, ist das Maximum der Emission des 7,0 Å Dimers auf 2,62 eV verschoben. Der 0-0 Übergang des 4,6 Å Dimers mit der Anthracen-Klammer (Abbildung 4.5 (e), schwarzes Spektrum) ist sogar auf 2,59 eV verschoben. Für das 4,6 Å Dimer mit der Xanthen-Klammer (Abbildung 4.5 (e), rotes Spektrum) ist die Verschiebung nicht so stark ausgeprägt. Hier liegt das Maximum der Emission bei 2,60 eV. Auch die Absorptionsspektren des 21 Å Dimers und des 14 Å Dimers zeigen keine Veränderung verglichen zum Monomer. Beim 7,0 Å Dimer ist jedoch wieder eine Verschiebung zu erkennen. Das 4,6 Å Dimer mit der Anthracen-Klammer zeigt neben der sehr stark rotverschobenen Absorption zusätzlich eine veränderte Form des Spektrums. Während bei den restlichen Absorptionsspektren nur eine breite Absorption mit Maxima um 2,92 eV zu erkennen ist, zeigt dieses ein stark ausgeprägtes Maximum bei 2,70 eV. Das Absorptionsspektrum des 4,6 Å Dimers mit der Xanthen-Klammer ist wieder vergleichbar mit dem des 7,0 Å Dimers. Das Absorptions- und das Emissionsspektrum des Trimers (Abbildung 4.5 (f)) zeigt ein Maximum der Emission bei 2,92 eV.

Wie auch für die Dimere zur Untersuchung von FRET soll ein Hanbury Brown-Twiss-Experiment die Anzahl emittierender Chromophore in den Trimer-Modellsystemen klären. Für die Anregung der Dimere wurde eine Pulsfrequenz des Lasers von 40 MHz gewählt, was einer Zeit von 25 ns zwischen den Laserpulsen entspricht. In Abbildung 4.6 ist ein Histogramm der Zeitunterschiede ($\Delta\tau$) zweier aufeinanderfolgender Fluoreszenzphotonen zu sehen. Das Verhältnis des zentralen (N_Z) zum lateralen Balken (N_L) beträgt $N_Z/N_L = 0,04$. Die Wahrscheinlichkeit, zwei Photonen

zum selben Zeitpunkt zu detektieren, beträgt daher 4% – verglichen mit der Wahrscheinlichkeit zwei Photonen zu unterschiedlichen Zeitpunkten zu detektieren. Das Signal-Rausch-Verhältnis liegt bei $S/R \approx 50$. Daraus ergibt sich ein erwarteter

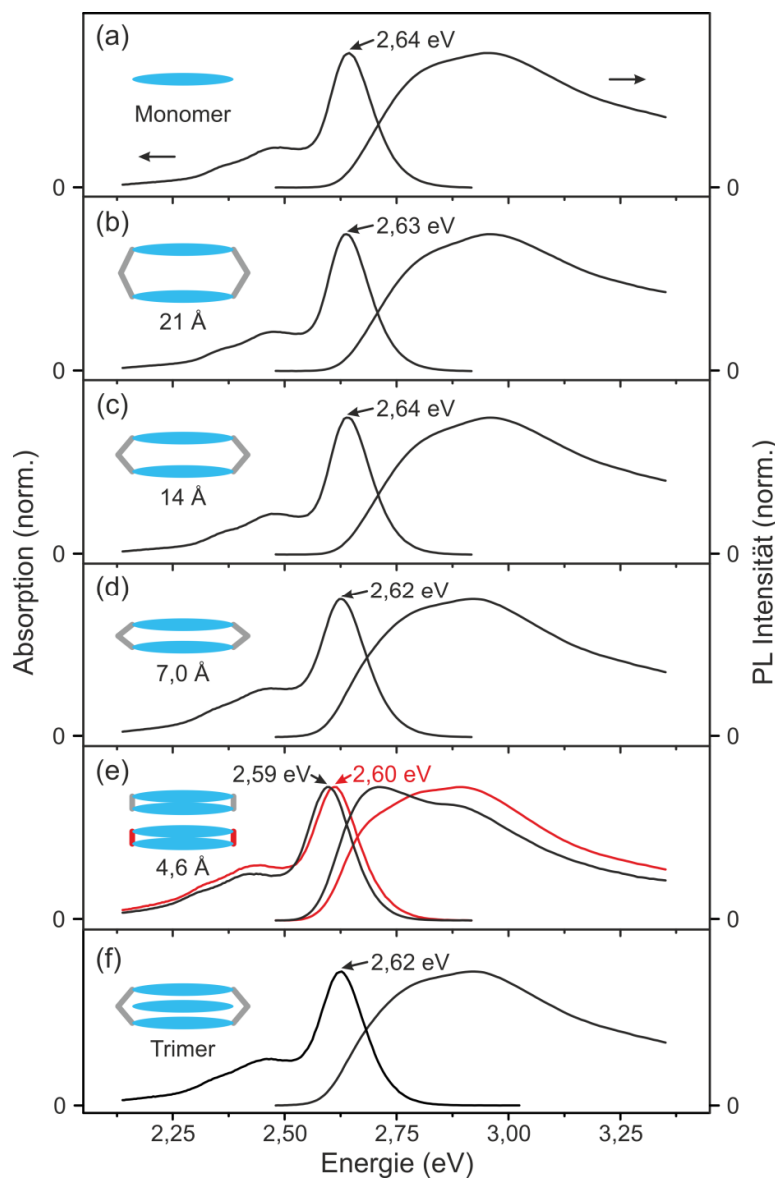


Abbildung 4.5: Die normierten Ensemblespektren der Absorption und Emission des Monomers **(a)**, der verschiedenen Dimere **(b) – (e)** und das Trimer **(f)** gelöst in Toluol. **(e)** Das 4,6 Å Dimer mit der Xanthen-Klammer (rot) ist zum Dimer mit der Anthracen-Klammer (schwarz) leicht blauverschoben. Bei den Emissionsspektren ist die 0-0 Übergangsenergie angegeben, um die kleine Veränderung besser erkennen zu können.

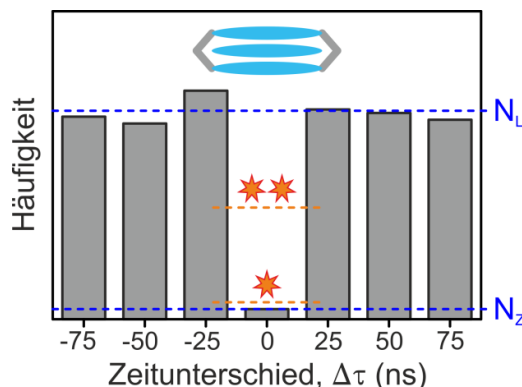


Abbildung 4.6: Histogramm der Zeitunterschiede ($\Delta\tau$) zweier aufeinanderfolgenden Fluoreszenzphotonen für ~ 50 Trimer-Moleküle. Diese wurden bei einer Anregungsfrequenz des Lasers von 40 MHz gemessen, was einen Pulsabstand von 25 ns entspricht. Das N_Z/N_L -Verhältnis (blaue Linien) liegt bei 0,04. Die orangen Linien zeigen die aus dem Signal-Rausch-Verhältnis berechneten Werte für einen (unten) und zwei (oben) Emitter.

Wert von $N_Z^*/N_L^* = 0,02$ für einen und $N_Z^*/N_L^* = 0,54$ für zwei Emitter (vgl. Gleichung (3.4)). In Abbildung 4.6 ist dies durch die orangen Linien und Sterne symbolisiert.

4.1.3 Diskussion und Interpretation der Ergebnisse

Die π -konjugierten Dimer-Modellsysteme mit gleichem Abstand von 14 \AA zwischen den Chromophoren, aber in geschlossener und offener Anordnung, wurden mithilfe von Anregungspolarisationsspektroskopie bezüglich der Lage ihrer Absorptionsdipole untersucht. Diese Messung war nötig, um festzustellen, ob es sich um ein Modellsystem für die Untersuchung von *homo*-FRET handelt. Bei der Betrachtung der gemessenen Anregungspolarisationsmodulationstiefen (vgl. Abbildung 4.1) zeigen die geschlossenen Dimere ausschließlich hohe Werte, mit einer schmalen Verteilung um den Maximalwert von $M = 0,85$. Dies deutet auf eine gerade Struktur des Absorptionsdipols hin. Die Tatsache, dass zwei Oligomere parallel zueinander stehen, beeinflusst die Anisotropiewerte nicht. Die offenen Dimere zeigen hingegen ein stark verbreitetes Histogramm, das sich mit zwei Populationen erklären lässt. Um dies besser zu verstehen, wurden Monte-Carlo-Simulationen an den Modellsystemen durchgeführt. Diese zeigen, dass sich das Histogramm der Modulationstiefen mit realistischen Annahmen reproduzieren lässt. Die breite Verteilung zwischen $0,20 \leq M \leq$

0,60 kann auf eine zufällige Anordnung der beiden Oligomere mit einem Öffnungswinkel im Bereich von 50° bis 90° zurückgeführt werden. Das charakteristische Maximum bei $M = 0,80$, welches auch bei den geschlossenen Dimeren zu beobachten ist, resultiert aus einer Population von nahezu parallelen Dipolen mit einem interchromophoren Winkel im Bereich von 0° bis 30° . Die Simulation berücksichtigt außerdem die Tatsache, dass es sich um relativ lange und flexible Oligomere handelt, im Gegensatz zu den eher starren Perylen²⁷-Einheiten, an denen zuvor schon Untersuchungen zum Energietransfer in multichromophoren Systemen gemacht wurden [33,39,40]. Die Dimer-Modellsysteme stellen daher eine gute Möglichkeit dar, ein geordnetes und ein ungeordnetes System aus zwei Chromophoren zu untersuchen und erlaubt somit Rückschlüsse auf FRET in konjugierten Polymerketten.

Um kohärente Kopplung in Form von H-Aggregation oder Excimerbildung der parallel angeordneten Oligomere auszuschließen, wurde die molekulare Helligkeit, die Fluoreszenz-Quantenausbeute sowie die Ensemblespektren der Absorption und Emission des Monomers, des geschlossenen und offenen Dimers bestimmt. Bei der Messung der molekularen Helligkeit zeigt sich eine Verdoppelung der gemessenen Fluoreszenzintensität, die genau dem verdoppelten Absorptionsquerschnitt entspricht. Die Fluoreszenz-Quantenausbeute ist hingegen in allen Proben gleich. Bei vorhandener kohärenter Kopplung würde sich die Fluoreszenzlebensdauer erhöhen. Da jedoch davon ausgegangen werden muss, dass die nichtstrahlende Rate k_{nr} für das offene und das geschlossene Dimer gleich ist, müsste sich nach Gleichung (2.2) die Quantenausbeute ändern. Die Ergebnisse zur molekularen Helligkeit und zur gleichbleibenden Quantenausbeute können daher als ein erstes Indiz dafür gesehen werden, dass keine kohärente Kopplung zwischen den Chromophoren dieser Modellsysteme existiert.

Nach Kapitel 2.3.4 sollte kohärente Kopplung bei der Emission der Dimere zu einer Rotverschiebung des Spektrums führen [4]. Der Grund dafür wird bei den Modellsystemen für kohärente Kopplung genauer erklärt. Die Betrachtung der Ensemblespektren der Absorption und Emission (vgl. Abbildung 4.2) zeigt jedoch keine Verschiebung der Spektren im Vergleich zum Monomer. Auch diese Messungen sind ein erstes Indiz dafür, dass beide Chromophore unabhängig voneinander emittieren und keine Kopplung zwischen ihnen existiert. Dies wurde auch in Ensemblesmessungen von Liu *et al.* an denselben Modellsystemen gezeigt [154].

²⁷ Chemische Verbindung mit der Summenformel: $C_{20}H_{10}$

Polymerketten können als eine Aneinanderreihung von mehr oder weniger stark wechselwirkenden Chromophoren beschrieben werden und bei Anregung können mehrere dieser Chromophore in den angeregten Zustand übergehen. Gibt es zwischen den Chromophoren keine kohärente Kopplung, können mehrere Photonen gleichzeitig emittieren. Aufgrund von effizienter Singulett-Singulett-Annihilation wurde von Hofkens *et al.* Einzelphotonenemission in Molekülen mit zwei Chromophoren beobachtet [33]. Die Stärke des Photon-Antibunching kann daher als Maß für den Energietransfer gesehen und auf die Modellsysteme übertragen werden. Um also Aussagen über den Energietransfer zwischen den Chromophoren tätigen zu können, ist die Anzahl der Emitter im System notwendig. Diese wurden mithilfe eines Hanbury Brown-Twiss-Experiments bestimmt. Das N_Z/N_L -Verhältnis beträgt 0,21 für die offenen und 0,20 für die geschlossenen Dimere (vgl. Abbildung 4.3). Das aus dem Signal-Rausch-Verhältnis von $S/R \approx 20$ berechnete Verhältnis ist 0,17 für einen und 0,59 für zwei Emitter. Der Unterschied der gemessenen zu den berechneten Werten für einen Emitter liegt bei lediglich 0,05 bzw. 0,04. Es kann daher angenommen werden, dass sowohl bei den geschlossenen als auch bei den offenen Dimeren, aufgrund von effizienter Singulett-Singulett-Annihilation, jeweils nur eines der beiden Chromophore zur selben Zeit emittiert. Die Konformation der Dimer, die nicht vorhandene kohärente Kopplung zwischen den Oligomeren und die Anzahl der Emitter machen die Modellsysteme zu einem perfekten System, FRET zwischen zwei identischen Chromophoren zu untersuchen.

Wie auch die Modellsysteme zur Untersuchung von *homo*-FRET bestehen die einzelnen Oligomere der Modellsysteme für die Untersuchung von kohärenter Kopplung die in Kapitel 4.1.2 vorgestellt wurden, aus zwei Monomereinheiten von PPEB. Die Ähnlichkeit dieses Materials zu PPE wurde bereits in Kapitel 3.1.1 erwähnt. PPE ist für eine starke Rotverschiebung und einen Verlust der vibronischen Struktur des Spektrums bekannt, wenn die Polymerketten in einen Film parallel zueinander angeordnet sind [123,128,130,131]. Durch die Zugänglichkeit dieser spektroskopischen Parameter und die kleinen Abstände zwischen den Oligomeren ist eine Untersuchung von intramolekularer interchromophoren Kopplung in den Dimeren und dem Trimer möglich. Ein Effekt, der die spektroskopischen Eigenschaften zusätzlich überlagern kann, ist die Verbiegung der Chromophore [26,27,65,118]. Aufgrund der Seitenketten, die sich durch die Rotation der Oligomere entlang ihres Rückgrats im Zwischenraum der Dimere befinden können, ist Verbiegung für die 4,6 Å Dimere am wahrscheinlichsten. Um Biegung auszuschließen wurde die Konformation der Modellsysteme mit Hilfe von Anregungspolarisationsspektroskopie überprüft. Abbildung 4.4

zeigt für das Monomer, die Dimere und das Trimer eine schmale Verteilung mit einem Maximum bei Werten der Modulationstiefe zwischen $0,80 \leq M \leq 0,90$. Nach den Monte-Carlo-Simulationen aus Kapitel 4.1.1 deutet dies auf eine relativ gerade Struktur des Absorptionsdipols hin und somit kann eine starke Verbiegung ausgeschlossen werden.

Die Stärke der kohärenten Kopplung ist vom Abstand, der Anzahl und der Länge der koppelnden Chromophore abhängig. Im ersten Schritt diese Kopplung zu untersuchen, wurden die Dimere mit unterschiedlichem Abstand zwischen den Oligomeren bezüglich ihrer Absorptions- und Emissionsspektren untersucht. In Abbildung 4.5 sind bereits erste spektroskopische Hinweise auf kohärente Kopplung zu sehen. Wie in Kapitel 2.3.4 bereits erwähnt, führt die Aggregation zweier Monomere zur Aufspaltung des angeregten Zustandes. Im Bild der H-Aggregation, also für zwei parallele Moleküle, ist eine blauverschobene Absorption im Vergleich zum Monomer zu erwarten. Aufgrund der parallelen Anordnung der Übergangsdipolmomente ist nur die Anregung in das obere Energieniveau (E_-) erlaubt (vgl. Abbildung 2.9). Von diesem Niveau findet eine schnelle Relaxation in den energetisch niedrigeren Zustand E_+ statt. Dies führt zu einer Rotverschiebung der Emission, wie sie für das 7,0 Å und das 4,6 Å Dimer zu sehen sind. Die Stärke der Kopplung und somit die Stärke der Aufspaltung verstärkt sich durch die Verringerung des Abstands zwischen den Oligomeren. Dies ist auch bei den Emissionsspektren der Dimere zu sehen. Im Vergleich zum Monomer ist der 0-0 Übergang des 7,0 Å Dimers um 0,02 eV und der des 4,6 Å Dimers um 0,05 eV verschoben. Bei dem Dimer mit der Xanthen-Klammer beträgt die Verschiebung 0,04 eV. Im Bild des Excimers (vgl. Kapitel 2.3.4.1) wird nur eines der beiden Oligomere eines Dimers angeregt. Es findet daher keine energetische Verschiebung der Absorption statt. Dies steht ebenfalls im Widerspruch zu der Rotverschiebung des Absorptionsspektrums die für das 7,0 Å und das 4,6 Å Dimer beobachtet wird. Ist eines der beiden Oligomere im angeregten Zustand, bildet sich ein stabiles Excimer-Potential (vgl. Abbildung 2.12) aufgrund resonanter Austauschwechselwirkung zwischen den beiden Oligomeren. Dies führt, wie auch beim H-Aggregat, zu einer Rotverschiebung der Emission, deren Stärke mit geringer werdendem Abstand zunimmt. Der Grundzustand eines Excimers ist jedoch nicht existent, da sich die beiden Monomere durch ein repulsives Potential wieder abstoßen. Die Klammerstrukturen der Dimer-Modellsysteme halten die beiden Oligomere im gleichen Abstand. Die Rotverschiebung der Emissionsspektren für das 7,0 Å und das 4,6 Å Dimer kann sowohl durch das Bild des H-Aggregats als auch durch das Bild des Excimers beschrieben werden. Die, wenn auch nur sehr gering ausgeprägte

Blauverschiebung der Absorptionsspektren, wird hingegen durch keines der beiden Bilder erklärt. Beim Trimer Modellsystem ist ein zusätzliches Oligomer in der Mitte des 14 Å Dimers eingefügt. Der Abstand der Oligomere beträgt daher jeweils 7,0 Å. Die Rotverschiebung des 0-0 Übergangs im Vergleich zum Monomer beträgt 0,02 eV, wie auch die des 7,0 Å Dimers. Welchen Einfluss das zusätzliche Chromophor auf die Kopplungsstärke hat, soll im Kapitel 4.3 näher untersucht werden.

Die ersten spektroskopischen Untersuchungen bestätigen die Vermutung, dass sich die Dimer- und Trimer-Modellsysteme ausgezeichnet zur Untersuchung von Effekten, wie den inkohärenten Energietransfer zwischen zwei identischen Chromophoren und der kohärenten Kopplung, eignen.

4.2 FRET zwischen zwei identischen Chromophoren

Im folgenden Kapitel soll die Dynamik des inkohärenten Energietransfers in Form von *homo*-FRET zwischen zwei identischen Chromophoren untersucht werden.

4.2.1 Energietransfer auf kurzen Zeitskalen

Emissionspolarisationsspektroskopie ist eine Möglichkeit, die Orientierung der Emissionsdipolmomente zu untersuchen (vgl. Kapitel 3.5.3). Die Information über die Lage der Emissionsdipolmomente zusammen mit der wohldefinierten Struktur der Dimere lässt Rückschlüsse über den Energietransfer zwischen den Oligomeren zu. Um Zeitskalen von Millisekunden zugänglich zu machen, wird die Probe mit einer Auflösung von 50 nm und einer Integrationszeit von 2 ms pro Pixel mit dem Piezoverschiebetisch abgerastert. Für ein einzelnes Molekül in der PMMA-Matrix ergibt sich in Emission ein beugungsbegrenzter Punkt mit einer Größe von $\sim 350 \times 350 \text{ nm}^2$. Auf die Anregung übertragen ergibt sich dadurch eine durchschnittliche Anregungszeit von $\sim 100 \text{ ms}$. Der lineare Dichroismus wurde für jedes der gemessenen Moleküle nach Gleichung (3.7) berechnet. Ein Histogramm dieser Werte ist in Abbildung 4.7 (a) für 409 geschlossene und Abbildung 4.7 (b) für 499 offene Dimere zu sehen. Für die geschlossenen Dimere ist ein breites Histogramm mit zwei Maxima bei $LD = -0,8$ und $LD = 0,8$. Bei $LD = -1$ und $LD = 1$ sind deutliche Minima zu erkennen. Das Histogramm der offenen Dimere zeigt eine flache Verteilung für alle Werte, ausgenommen der Minima bei $LD = -1$ und $LD = 1$. Die schwarzen Punkte in Abbildung 4.7 zeigen die simulierten Werte des linearen Dichroismus nach dem in Abschnitt 4.1.1 vorgestellten Modell. Dabei wurde angenommen, dass beide Oligomere mit gleicher Wahrscheinlichkeit und gleicher Intensität emittieren. Außerdem ist zu den simulierten Werten ein realistisches Rauschen ergänzt, welches auch bei der Messung entsteht.

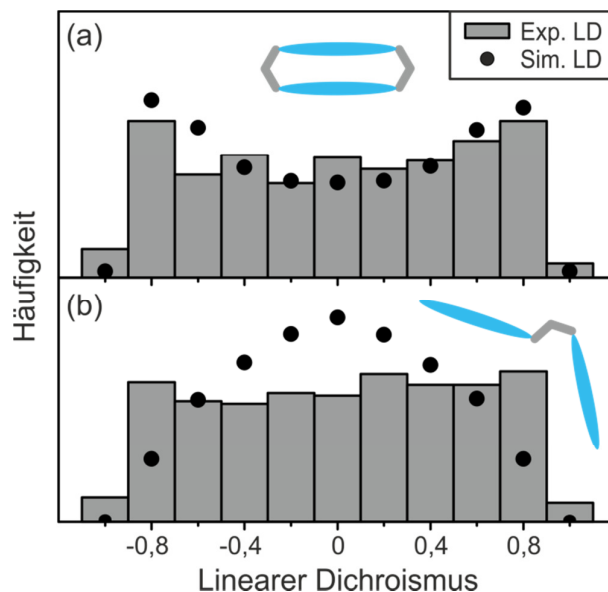


Abbildung 4.7: Histogramm über die gemessenen Werte des linearen Dichroismus für (a) 409 geschlossene und (b) 499 offene Dimere. Die schwarzen Punkte sind das Ergebnis einer Monte-Carlo-Simulation. Die gemessenen Werte und die Simulation der geschlossenen Dimere zeigen eine breite und flache Verteilung des linearen Dichroismus. Die simulierten Werte der offenen Dimere zeigen hingegen eine breite Verteilung mit einem klaren Maximum bei $LD = 0$.

Die Simulation beschreibt das Histogramm der geschlossenen Dimere mit den gemachten Annahmen sehr gut (vgl. Abbildung 4.7 (a)). Nur das klare Minimum um $LD = 0$ ist bei den gemessenen Werten nicht zu sehen. Bei den offenen Dimeren zeigen die simulierten Werte des linearen Dichroismus eine breite Verteilung mit einem Maximum bei $LD = 0$ (vgl. Abbildung 4.7 (b)). Dies steht im Widerspruch zur flachen Verteilung der gemessenen Werte.

4.2.2 Energietransfer auf langen Zeitskalen

Um den Energietransfer auf langen Zeitskalen zu untersuchen, wurden, wie in Kapitel 3.4.2 beschrieben, PL Intensitätsspuren einzelner Moleküle über mehrere Sekunden aufgenommen. In Abbildung 4.8 (a) ist ein am offenen Dimer gemessenes Beispiel dafür zu sehen. Es sind klar zwei Intensitätsniveaus zu erkennen, was für ein System mit zwei Chromophoren zu erwarten ist. Bis ~ 10 s emittieren beide Chro-

mophore (hellgrauer Bereich). Bis zum Photobleichen bei ~ 28 s ist nur noch ein einzelnes Chromophor aktiv. Ab diesem Zeitpunkt wird lediglich das Hintergrundsignal detektiert.

Um gleichzeitig die Information über den linearen Dichroismus zu erhalten, teilt ein polarisierender Strahlteiler das Fluoreszenzsignal in zwei orthogonale Komponenten der linearen Polarisation auf. Der für die Beispielspur des offenen Dimers berechnete Verlauf ist in Abbildung 4.8 (b) zu sehen. Bis ~ 7 s zeigt der Verlauf starke Fluktuationen mit Werten zwischen $LD = 0,8$ und $LD = -0,8$. Von diesem Zeitpunkt an bis zum Photobleichen des Moleküls bleibt der lineare Dichroismus nahezu konstant und fluktuiert nur noch sehr gering.

Um die Stärke der Schwankungen für unterschiedliche Dimere zu vergleichen, wurde aus den Spuren des linearen Dichroismus ihr Maximalwert $\Delta_{\max}LD$ bestimmt (vgl. Abbildung 4.8 (b)). Ein Histogramm dieser Werte ist in Abbildung 4.8 (c) für 256 offene (graue Balken) und 275 geschlossene (orange Balken) Dimere zu sehen. Beide Verteilungen beinhalten Werte von $\Delta_{\max}LD = 0$ bis $\Delta_{\max}LD = 1,7$. Jedoch zeigen 17 % der offenen Dimere und nur weniger als 6 % der geschlossenen Dimere Werte von $\Delta_{\max}LD > 1$. Und auch kleine $\Delta_{\max}LD$ -Werte sind bei den geschlossenen Dimeren deutlich öfter zu beobachten.

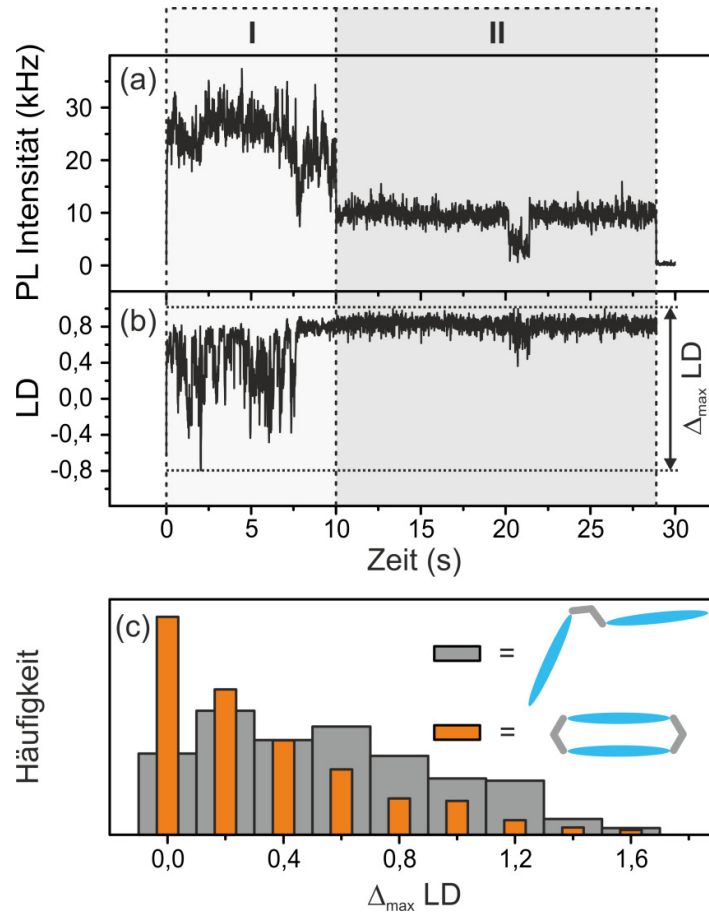


Abbildung 4.8: (a) PL Intensitätsspur eines offenen Dimers, dargestellt mit einem Binning von 10 ms. Die Spur ist in die Bereiche I (hellgrau) und II (dunkelgrau) aufgeteilt. Anfangs emittieren beide Chromophore (I), nach ~ 10 s erlischt die Fluoreszenz des ersten (II) und nach ~ 28 s die des zweiten Chromophors. (b) Die zur Intensitätsspur gehörende Entwicklung des linearen Dichroismus. Bis ~ 7 s zeigt die Verlauf starke Fluktuationen mit Werten zwischen $LD = 0,8$ und $LD = -0,8$. Nachdem das erste Chromophor geblichen ist, bleibt der lineare Dichroismus nahezu konstant. (c) Histogramm aus den maximalen Schwankungen des linearen Dichroismus ($\Delta_{\max} LD$) für 256 offene (graue Balken) und 275 geschlossene (orange Balken) Dimere.

4.2.3 Diskussion und Interpretation der Ergebnisse

Die Zielsetzung für die Untersuchung der Emissionsdipolmomente war es, Aussagen über den Energietransfer zwischen den Chromophoren zu treffen. Dabei wurde ein unterschiedliches Verhalten des Energietransfers auf kurzen (Millisekunden) und langen (Sekunden) Zeitskalen festgestellt.

Das Histogramm des linearen Dichroismus für kurze Zeitskalen zeigt für die geschlossenen Dimere eine typische Verteilung, wie sie für lineare Emitter zu erwarten ist (vgl. Abbildung 4.7 (a)). Auch die Monte-Carlo-Simulation mit der Annahme, dass beide Oligomere mit derselben Wahrscheinlichkeit und Intensität emittieren, zeigt eine Verteilung sehr ähnlich zu den Messergebnissen. Dies legt nahe, dass entweder kein Energietransfer zwischen den beiden Oligomeren stattfindet, oder dass sich die Donor- und die Akzeptor-Eigenschaft während der Messung zufällig mehrere Male ändern.

Bei den offenen Dimeren stimmen die Messdaten und die Simulation hingegen nicht überein. Während Erstere wieder eine annähernd flache Verteilung aufweisen, vergleichbar mit der des geschlossenen Dimers, zeigen die simulierten Daten eine breite Verteilung mit einem Maximum bei $LD = 0$ (vgl. Abbildung 4.7 (b)). Diese Diskrepanz kann durch die Annahme erklärt werden, dass während des Messprozesses von ca. 100 ms nur eines der beiden Chromophore emittiert, jedoch beide das Anregungslicht absorbieren. Diese Lokalisierung der Anregungsenergie führt zu einer Verteilung des linearen Dichroismus, die stärker dem geschlossenen Dimer ähnelt. Die Simulationen für nur ein emittierendes Chromophor ohne Energietransfer sind selbstverständlich für beide Dimere gleich. Die nahezu identischen Verteilungen der gemessenen Werte des linearen Dichroismus legen feste Donor- und Akzeptor-Rollen auf einer Zeitskala von ca. 100 ms der beiden Chromophore des Dimers nahe. Diese Vermutung wird unterstrichen durch die Beobachtung von effizienter Singulett-Singulett-Annihilation in den Dimeren, da beide Chromophore absorbieren, aber nur eines emittiert, wie das Photon-Antibunching zeigt (vgl. Abbildung 4.3). Dies ist auch an Terrylendiimid (TDI) von der Gruppe von Basché gezeigt worden [155]. Aus diesen Ergebnissen, zusammen mit der Verdoppelung der Fluoreszenzintensität der Dimere (vgl. Kapitel 4.1.1), kann ein effizienter Energietransfer zwischen den beiden Chromophoren gefolgert werden. Die Richtung des Energietransfers mit einem festen Donor und Akzeptor ist daher immer festgelegt, obwohl die Chromophore in den Dimeren eigentlich identisch sein sollten. Diese Aussagen können aber nur für die durchschnittliche Anregungszeit von ~ 100 ms gemacht werden.

Auf der Sekunden-Zeitskala ändert sich das Verhalten jedoch grundlegend. Der lineare Dichroismus aus der PL Intensitätsspur eines offenen Dimers (vgl. Abbildung 4.8) zeigt bis ~ 7 s starke Fluktuationen mit Werten zwischen $LD = 0,8$ und $LD = -0,8$. In diesem Bereich sind noch beide Chromophore aktiv, wie die beiden Intensitätsniveaus der Intensitätsspur zeigen. Dies belegt ein reversibles Schalten der Richtung des Energietransfers und ein schnelles Tauschen der Donor- und Akzeptor-Rolle in den Dimer-Modellsystemen. Bis ~ 10 s sind immer noch beide Chromophore aktiv, der lineare Dichroismus hingegen bleibt konstant. Die FRET-Richtung ist in diesem Bereich also fest. Ab ~ 10 s zeigt der Verlauf bis zum Photobleichen des Moleküls bei ~ 28 s wieder nur sehr geringen Fluktuationen, da in dieser Zeit nur noch ein einzelnes Chromophor emittiert. Das Emissionsverhalten ist in Abbildung 4.9 zusammen mit den experimentellen Daten aus Abbildung 4.8 schematisch dargestellt.

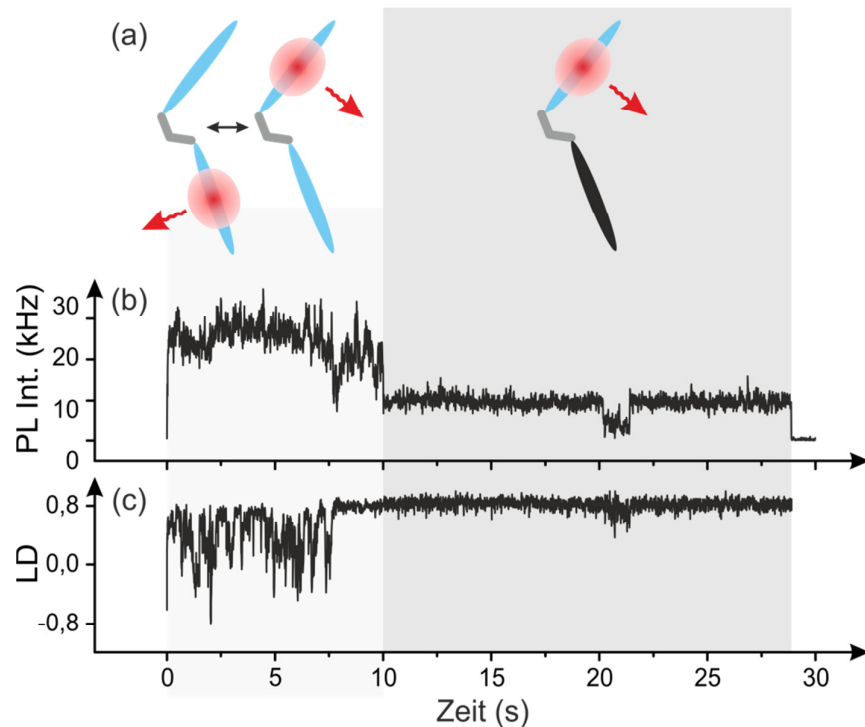


Abbildung 4.9: (a) Schematische Darstellung des Emissionsverhaltens des offenen Dimers zusammen mit der zeitlichen Entwicklung der (b) Intensität und des (c) linearen Dichroismus.

Die Amplitude der maximalen Schwankung des linearen Dichroismus ($\Delta_{\max}LD$) ist abhängig von der Konformation der Dimere und ihrer Ausrichtung in Bezug auf die Probenebe, zusätzlich dazu korreliert er zur FRET-Effizienz zwischen den beiden Chromophoren. Bei einem Öffnungswinkel des offenen Dimers von 90° , könnte der Wert des linearen Dichroismus theoretisch zwischen $LD = -1$ und $LD = +1$ schwanken und somit maximal ($\Delta_{\max}LD = 2$) werden, wenn jedes Chromophor parallel zu einem der beiden Detektionskanälen steht. In diesem Fall verschwindet die FRET-Effizienz jedoch aufgrund der orthogonalen Übergangsdipolen (vgl. Abbildung 2.6). Allgemein werden bei niedriger FRET-Effizienz auch nur sehr niedrige Schwankungen des linearen Dichroismus erwartet.

Die Werte der maximalen Schwankungen des linearen Dichroismus ($\Delta_{\max}LD$) sind für die offenen und die geschlossenen Dimere in Abbildung 4.8 (c) dargestellt. Beide zeigen breite Verteilungen, aber bei den geschlossenen Dimeren sind deutlich mehr niedrige Werte zu sehen. Die wenigen hohen Werte der Schwankungen bei den geschlossenen Dimeren können auf eine Verbiegung des Moleküls, eine defekte chemische Struktur oder eine photoinduzierte Zerstörung der Klammerstruktur zurückgeführt werden. Bei den offenen Dimeren zeigen 17 % einen $\Delta_{\max}LD$ -Wert, der größer ist als eins. Dies lässt auf eine hohe FRET-Effizienz in diesen Systemen schließen. Wie die chemische Struktur zeigt, beträgt der interchromophore Abstand 14 \AA . Für diese Abstände wurde bereits eine hohe FRET-Effizienz von Tinnefeld *et al.* [144] und Hofkens *et al.* [33] an Polyphenylen Dendrimeren bzw. mit Polyflore verbundenen Farbstoffpaaren gezeigt. Selbiges ist demnach auch in den Dimer-Modellsystemen zu erwarten. Erstaunlich ist hingegen die Beobachtung einer Richtungsänderung des Energietransfers und der damit verbundenen Vertauschung der Donor- und Akzeptor-Rolle in Zeitabständen von mehreren hundert Millisekunden der offenen Dimere. Diese Richtungsänderung könnte auf eine zeitliche Stabilisierung eines der beiden Chromophore durch eine photoinduzierte Änderung der umgebenden PMMA-Matrix zurückzuführen sein. Diese würde die Konjugationslänge in den einzelnen Oligomeren beeinflussen. Ändert sich diese Länge, ändern sich auch die Energiedifferenz und die spektrale Überlappung (vgl. Abbildung 2.5) zwischen dem Donor- und dem Akzeptor-Chromophor.

Die geschlossenen und offenen Dimere sind aufgrund ihrer Eigenschaften perfekte Modellsysteme, um intramolekulare FRET-Eigenschaften in konjugierten Polymerketten zu imitieren. Die Ergebnisse können auf die Wechselwirkung benachbarter

Chromophore übertragen werden, aber auch auf eine intermolekulare Interaktion von Polymerketten. Obwohl die beiden Oligomere der Dimere chemisch identisch sind, kann sich die Richtung des Energietransfers ändern. Der Unterschied zu den Arbeiten zur Untersuchung von FRET anderer Gruppen besteht unter anderem darin, dass die Oligomere der in dieser Arbeit untersuchten Dimere relativ lang und flexibel sind – und deshalb einer Polymerkette ähnlicher als andere Modellsysteme [33,144,156]. Verallgemeinert kann der Weg des Energietransfers in Polymerketten daher als eine dynamische Eigenschaft gesehen werden. Diese Beobachtung erweitert das bisherige Bild der eher festen Energietransferrichtung in einzelnen Polymerketten beispielsweise bei starker Störung durch ein Polaron in der Matrix, wie es von Bolinger *et al.* gezeigt wurde [37]. Durch das Herabsenken der Übergangsenergie zu benachbarten Chromophoren wird die Anregungsenergie mit festgelegter Richtung zum Polaron geleitet [37]. Die wohldefinierten Modellsysteme mit ihrer strukturellen Ähnlichkeit zu Polymerketten können daher grundlegende Erkenntnisse der photophysikalischen Eigenschaften von komplexen mesoskopischen Systemen liefern.

4.3 Kohärente Kopplung zwischen Chromophoren

In diesem Abschnitt werden π -konjugierte Modellsysteme hinsichtlich ihrer kohärenten Kopplung und deren dynamischen Verhaltens untersucht.

4.3.1 Kohärente Kopplung in Dimer-Modellsystemen

Erste spektroskopische Hinweise auf kohärente Kopplung in den Dimer-Modellsystemen sind bereits in Abbildung 4.5 in Form einer Rotverschiebung des Emissionsspektrums im Vergleich zum Monomer zu erkennen. Dies soll nun auf Einzelmolekülebene bestätigt werden. Nach Kapitel 2.3.4 sollte sich bei einer interchromophoren Kopplung in Form von H-Aggregation oder der Bildung eines Excimers neben der Rotverschiebung des Spektrums auch eine Veränderung des Verhältnisses des 0-0 Übergangs zum 0-1 Übergang zeigen. Zusätzlich dazu ist auch eine Erhöhung der Fluoreszenzlebensdauer zu erwarten. Um diese spektroskopischen Parameter an einzelnen Molekülen messen zu können, wird das Photolumineszenzsignal durch einen 70/30-Strahlteiler getrennt (vgl. Kapitel 3.4.2). 30 % des Signals werden dazu verwendet, eine PL Intensitätsspur aufzunehmen, woraus bei gepulster Laseranregung die Fluoreszenzlebensdauer bestimmt werden kann. Die übrigen 70 % des Signals werden zur simultanen Messung des dazugehörigen Einzelmolekülspektrums der Emission auf ein Spektrometer geleitet, da mehr Photonen nötig sind, um ein auswertbares Spektrum zu generieren. Beispielhaft ist diese Messmethode an den 21 Å Dimeren und an den 4,6 Å Dimeren in Abbildung 4.10 gezeigt. Die Einzelmolekülmessdaten wurden für mindestens 4 s aufgezeichnet und verworfen, wenn die gesamte Photolumineszenzintensität um mehr als 20 % in Bezug auf den Ausgangswert fiel (vgl. Abbildung 4.10 (b), (f)). Dies soll sicherstellen, dass die Messergebnisse nicht durch das Messen an einzelnen Oligomeren verzerrt werden. Die Fluoreszenzlebensdauer τ_f wurde durch die Anpassung der jeweiligen Zerfälle mit einer einfachen exponentiellen Funktion bestimmt (vgl. Abbildung 4.10 (d), (h)). Um die exakte Position des 0-0 Übergangs (E_{0-0}) zu erhalten, wurden die Einzelmolekülspektren mit Hilfe zweier Gaußfunktionen angepasst, wobei das Maximum der höherenergetischen Gaußkurve der Energie des 0-0 Übergangs entspricht (vgl. Abbildung 4.10 (c), (g)).

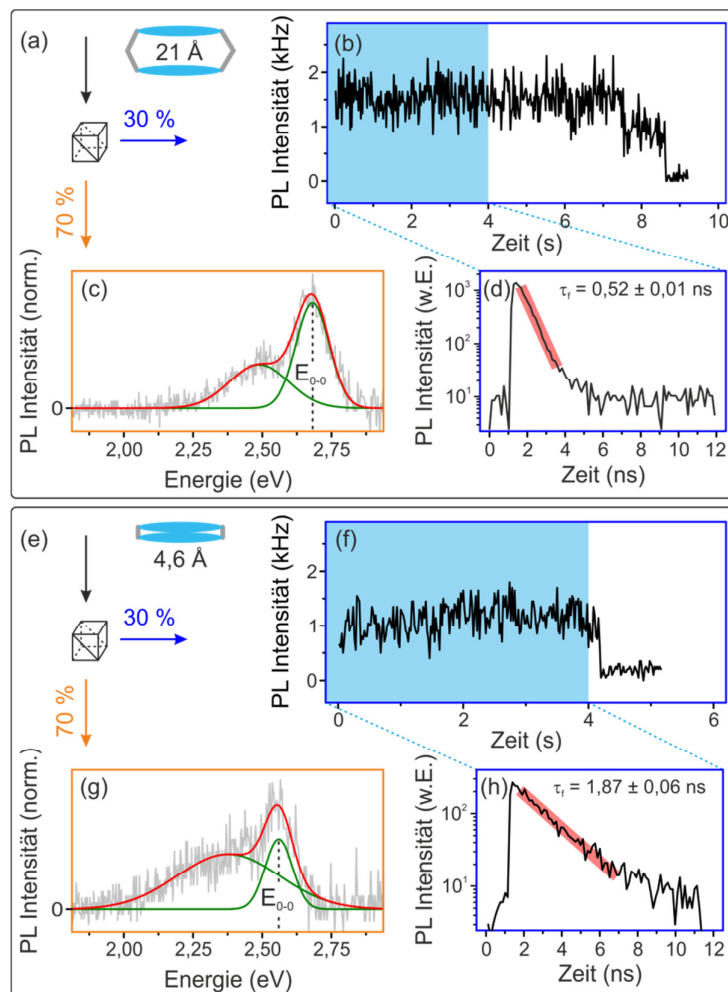


Abbildung 4.10: Typische Einzelmolekülmessdaten für das 21 Å Dimer (oben) und das mit den Anthracen-Klammern verbundene 4,6 Å Dimer (unten). (a), (e) Ein 70/30-Strahlteiler trennt das Photolumineszenzsignal der Dimere. (b), (f) Typische PL Intensitätsspur einzelner Dimere. Die ersten 4 s (blau hinterlegter Bereich) werden dazu verwendet, die Fluoreszenzlebensdauer τ_f für jedes Molekül zu bestimmen. (d), (h) Zu den Intensitätsspur gehörende Zerfälle der Fluoreszenzlebensdauer und die angepasste exponentielle Funktion (rot hinterlegter Bereich). (c), (g) Über 4 s aufgenommene Einzelmolekülspektren und die Anpassung mit zwei Gaußfunktionen dienen dazu, die exakte Position des 0-0 Übergangs (E_{0-0}) zu bestimmen.

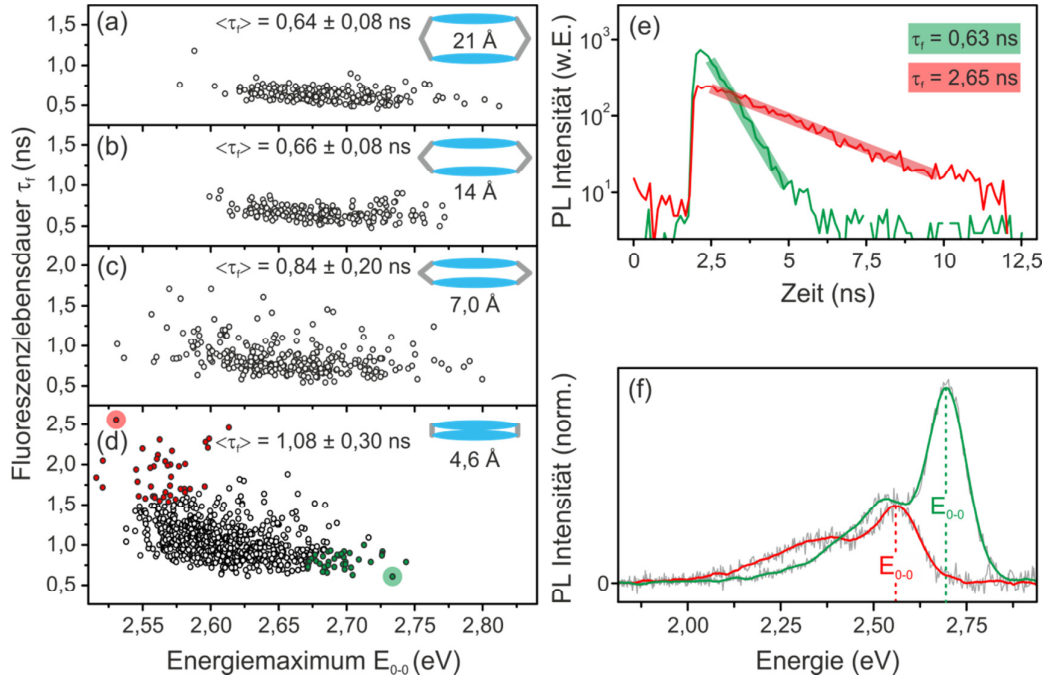


Abbildung 4.11: Streudiagramm der Fluoreszenzlebensdauer τ_f und der 0-0 Übergangsenergie E_{0-0} für einzelne Dimere mit dem Abstand 21 Å (a), 14 Å (b), 7,0 Å (c) und 4,6 Å (d) und die durchschnittlichen Werte von τ_f mit den dazugehörigen Standardabweichungen. Für kleinere Abstände sind eine Erhöhung von τ_f und eine Verringerung von E_{0-0} zu beobachten. (e) Zerfallskurven der Fluoreszenzlebensdauer der Moleküle mit höchsten τ_f (in (d) rot hinterlegt) und niedrigsten τ_f (grün hinterlegt). (f) Die summierten Emissionsspektren der in (d) rot und grün gekennzeichneten Subpopulationen.

Die Fluoreszenzlebensdauer τ_f und die 0-0 Übergangsenergien E_{0-0} einzelner Moleküle sind in Abbildung 4.11 (a) - (d) für das 21 Å, das 14 Å, das 7,0 Å und das 4,6 Å Dimer zu sehen. Dabei streuen die Werte von E_{0-0} für jeden Abstand um $\sim 0,2$ eV. Die Fluoreszenzlebensdauer hingegen ist nur für das 21 Å Dimer und das 14 Å Dimer sehr schmal mit einer Standardabweichung von $\sigma(\tau_f) = 0,08$ ns verteilt. Eine leichte Tendenz hin zu größeren Werten von τ_f und E_{0-0} ist erst bei dem 7,0 Å Dimer zu beobachten. Die Standardabweichung beträgt hier $\sigma(\tau_f) = 0,20$ ns. Für das 4,6 Å Dimer ist hingegen eine deutliche Korrelation zwischen τ_f und E_{0-0} zu erkennen (vgl. Abbildung 4.11 (d)). Während sich die gesamte Verteilung der Werte von E_{0-0} um $\sim 0,1$ eV verschiebt, streuen die Werte der Fluoreszenzlebensdauer um $0,63 \text{ ns} \leq$

$\tau_f \leq 2,65$ ns bei einer Standardabweichung von $\sigma(\tau_f) = 0,30$ ns. Abbildung 4.11 (e) zeigt die Zerfallskurven der Fluoreszenzlebensdauer für das Molekül mit höchster τ_f (rote Kurve, $\tau_f = 2,65$ ns) und niedrigster τ_f (grüner Kurve, $\tau_f = 0,63$ ns) der $4,6 \text{ \AA}$ Dimere. Beide Kurven zeigen einen klaren monoexponentiellen Zerfall. In Abbildung 4.11 (f) sind die Spektren von 40 Molekülen mit höchstem τ_f und niedrigstem E_{0-0} (vgl. Abbildung 4.11 (d), rot markiert) sowie 40 Moleküle mit niedrigster τ_f und höchster E_{0-0} (vgl. Abbildung 4.11 (d), grün markiert) aufsummiert. Es sind ein deutlicher Rückgang des Verhältnisses vom 0-0 Übergang zum 0-1 Übergang und eine gleichzeitige Verbreiterung der vibronischen Struktur des Spektrums bei $\sim 2,38$ eV für die Moleküle mit höchstem τ_f zu erkennen. Gleichzeitig beträgt die durchschnittliche integrierte Intensität des roten Spektrums nur ein Drittel des grünen Spektrums. Um dies nochmals zu verdeutlichen, wurden jeweils vier repräsentative Spektren für das 21 \AA Dimer und das $4,6 \text{ \AA}$ Dimer verglichen. Dies ist in Abbildung 4.12 zu sehen. Alle vier Spektren des 21 \AA Dimers haben ungefähr dieselbe Intensität. Auch das Verhältnis des 0-0 Übergangs zum 0-1 Übergang bleibt annähernd gleich (vgl. Abbildung 4.12 (c)). Dies ändert sich für das $4,6 \text{ \AA}$ Dimer grundlegend. Hier sind ein klarer Rückgang der Intensität und ein Anstieg des Verhältnisses vom 0-0 Übergang zum 0-1 Übergang hin zu Spektren bei niedrigeren Energien zu beobachten.

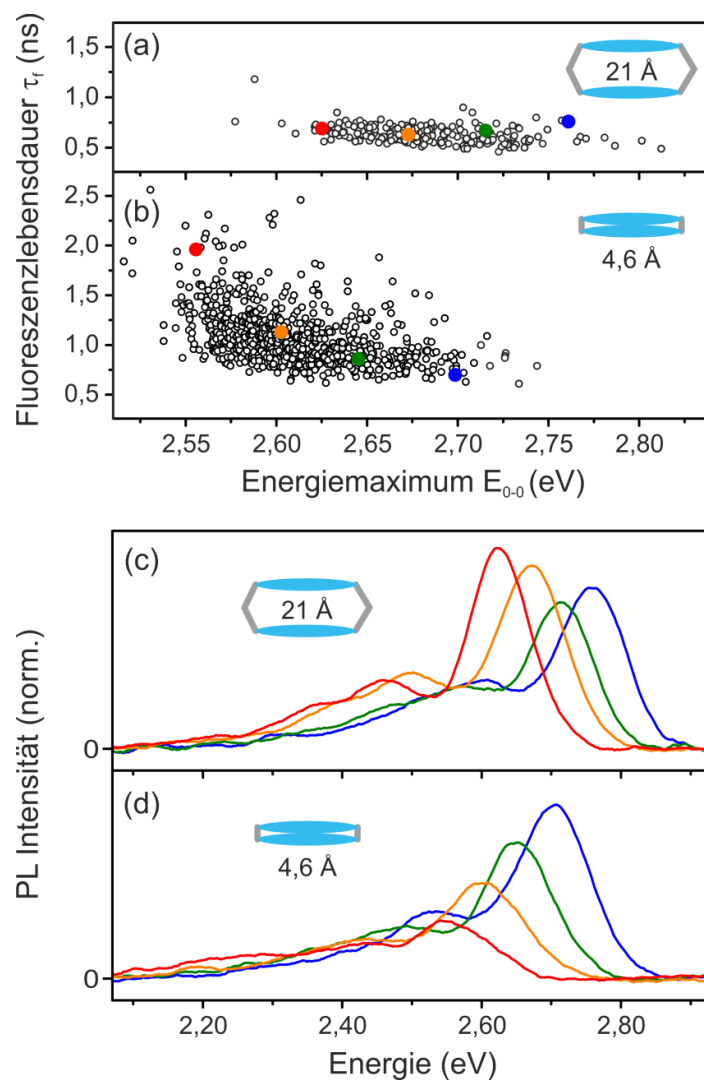


Abbildung 4.12: Die Fluoreszenzlebensdauer τ_f als Funktion der 0-0 Übergangsenergie E_{0-0} für das (a) 21 Å Dimer und das (b) 4,6 Å Dimer. (c), (d) Vier repräsentative Spektren für die verschiedenen Dimere. τ_f und E_{0-0} sind in den Farben der Spektren in (a) und (b) markiert.

4.3.2 Kohärente Kopplung in Trimer-Modellsystemen

Neben der Verringerung des Abstands ist die Stärke der kohärenten Kopplung auch von der Anzahl der miteinander koppelnden Chromophore abhängig. Dazu wurde ein Trimer-Modellsystem synthetisiert. Die Fluoreszenzlebensdauern τ_f und die 0-0 Übergangsenergien E_{0-0} einzelner 14 Å Dimere und Trimere sind in Abbildung 4.13 zu sehen. Dabei streuen die Werte von E_{0-0} des Trimers wie auch die für die Dimere (vgl. Abbildung 4.11 (a) – (d)) um $\sim 0,2$ eV. Für das Trimer ist eine deutliche Korrelation der experimentellen Daten von τ_f und E_{0-0} zu erkennen. Die gesamte Verteilung der Werte von E_{0-0} verschiebt sich im Vergleich zum 14 Å Dimer um $\sim 0,1$ eV

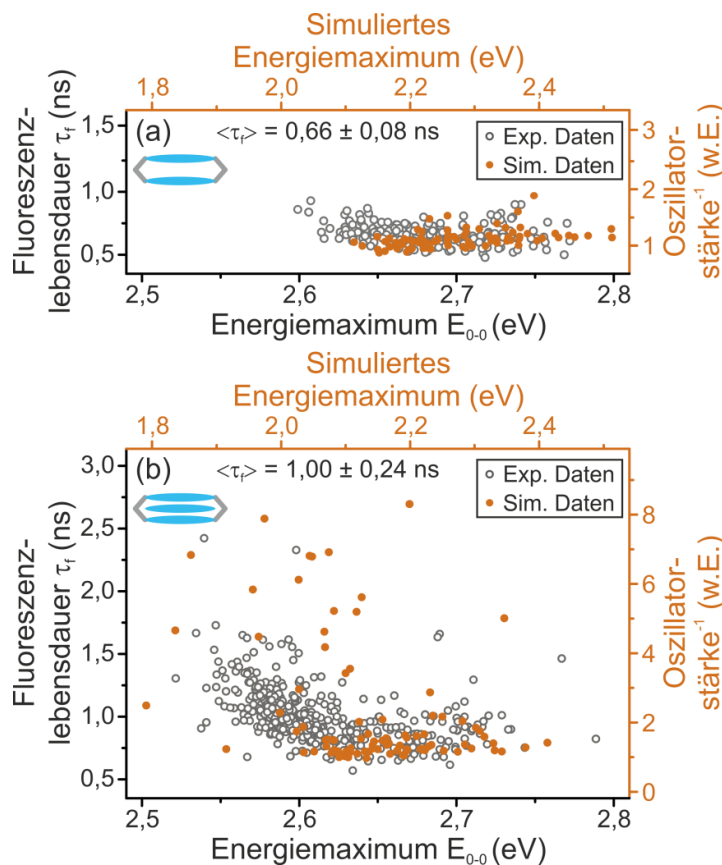


Abbildung 4.13: Streudiagramm der Fluoreszenzlebensdauer τ_f und der 0-0 Übergangsenergie E_{0-0} für das (a) 14 Å Dimer und das (b) Trimer und die Durchschnittswerte und die dazugehörigen Standardabweichungen von τ_f . Die simulierten Werte des Energienmaximums und des Kehrwerts der Oszillatorstärke sind als orange Punkte dargestellt.

und die Werte der Fluoreszenzlebensdauer streuen von $0,57 \text{ ns} \leq \tau_f \leq 2,42 \text{ ns}$ bei einer Standardabweichung von $\sigma(\tau_f) = 0,24$. Um den Einfluss des zusätzlichen Oligomers auf die Stärke der kohärenten Kopplung zu überprüfen, wurde von Dr. Christoph Allolio eine Simulation durchgeführt. Im ersten Schritt wurde dazu der Grundzustand des 14 \AA Dimers und des Trimers in neutralen ungeladenen Kugeln, die eine Matrix repräsentieren sollen, simuliert. Die dadurch entstandenen Geometrien wurden benutzt, um den ersten angeregten Zustand zu berechnen. Daraus wurde schließlich die Anregung vom vibronischen Grundzustand von S_0 in den vibronischen Grundzustand von S_1 extrahiert, was dem simulierten Energiemaximum in Abbildung 4.13 entspricht. Mit einem analytischen Ansatz wurde somit zusätzlich die Oszillatorstärke f bestimmt, welche indirekt proportional zu Lebensdauer ist. Bei dem 14 \AA Dimer (Abbildung 4.13 (a)) streuen die Werte des simulierten Energiemaximums von $2,1 \text{ eV}$ bis $2,5 \text{ eV}$ und der Kehrwert der simulierten Oszillatorstärken von $1 \leq f^{-1} \leq 2$. Das Trimer (Abbildung 4.13 (b)) zeigt Werte des simulierten Energiemaximums von $1,8 \text{ eV}$ bis $2,4 \text{ eV}$ und Kehrwerte der simulierten Oszillatorstärke von $1 \leq f^{-1} \leq 8$. Um die Verteilungen der Simulation mit den gemessenen Daten zu vergleichen, wurde der dargestellte Bereich der simulierten Daten den der gemessenen in Abbildung 4.13 angepasst.

4.3.3 Dynamiken der kohärenten Kopplung

Da die Exziton-Wellenfunktion kleiner sein kann als das konjugierte Segment des Dimers [157], könnte jedes angeregte Exziton an verschiedenen Regionen des Moleküls lokalisieren [1,2,67], was sich wiederum auf den interchromophoren Kopplungsgrad auswirken sollte. Ein weiterer Grund für Veränderungen in der Kopplung könnten molekulare Bewegungen der Oligomere im PMMA-Film und die damit verbundenen Abstandsänderungen sein. Daher werden – über die statische Kopplung hinaus – Dynamiken der kohärenten Kopplung an einzelnen Dimeren betrachtet. Um dynamische Veränderungen der Kopplungsstärke auflösen zu können, wird die gesamte Photolumineszenzintensität eines Moleküls auf eine Avalanche-Photodiode gelenkt. Dadurch ist die Anzahl der Photonen ausreichend, um Fluoreszenzlebensdauern innerhalb eines 500 ms Zeitfensters zu berechnen. Es wurden PL Intensitätsspuren von 304 Molekülen des $4,6 \text{ \AA}$ Dimers und 125 Molekülen des 21 \AA Dimers unter der Bedingung aufgenommen, dass die Fluoreszenzintensität 3 s stabil bleiben muss, bevor ein mögliches irreversibles Photobleichen auftritt. Typische Spuren mit einem Binning von 20 ms sind in Abbildung 4.14 für das 21 \AA Dimer (a) und das $4,6 \text{ \AA}$ Dimer (b) zu sehen. Das Beispiel des 21 \AA Dimers zeigt ein zweistufiges Blei-

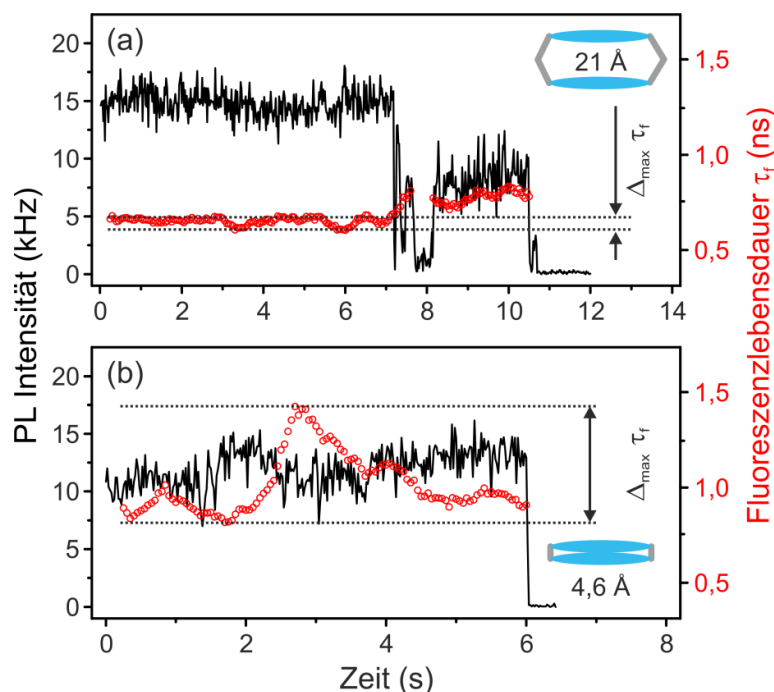


Abbildung 4.14: (a) PL Intensitätsspur mit zweistufigem Bleichverhalten des 21 Å Dimers, dargestellt mit einem Binning von 20 ms (schwarze Linie). Die dazugehörige Fluoreszenzlebensdauer ist in Form eines laufenden Mittelwerts über 500 ms und in Abständen von 5 ms angegeben (rote Kreise). (b) PL Intensitätsspur mit einstufigem Bleichverhalten des 4,6 Å Dimers. Das einstufige (4,6 Å Dimer) bzw. zweistufige (21 Å Dimer) Bleichverhalten ist repräsentativ für 70% der Moleküle aus den untersuchten Gruppen. Die maximale Lebensdauerschwankung wird berechnet, solange das Molekül kontinuierlich emittiert und beide Oligomere photoaktiv sind und als $\Delta_{\max} \tau_f$ bezeichnet. Es ist eine größere Schwankung für die 4,6 Å Dimere als für die 21 Å Dimere zu beobachten.

chen nach ~ 7 s und ~ 11 s. Beim 4,6 Å Dimer ist ein einstufiges Bleichverhalten nach ~ 6 s zu sehen. Das einstufige (4,6 Å Dimer) bzw. zweistufige (21 Å Dimer) Bleichverhalten zeigt sich für 70% der jeweiligen Moleküle. Die entsprechenden Werte der Fluoreszenzlebensdauer τ_f der jeweiligen Intensitätsspuren sind in Form eines laufenden Mittelwerts über 500 ms und in Abständen von 5 ms in Abbildung 4.14 zu sehen. Diese Darstellung erlaubt es, die niedrigsten und höchsten Werte von τ_f für jedes Molekül zu extrahieren. Die maximale Schwankung von τ_f ($\Delta_{\max} \tau_f$) wird nur

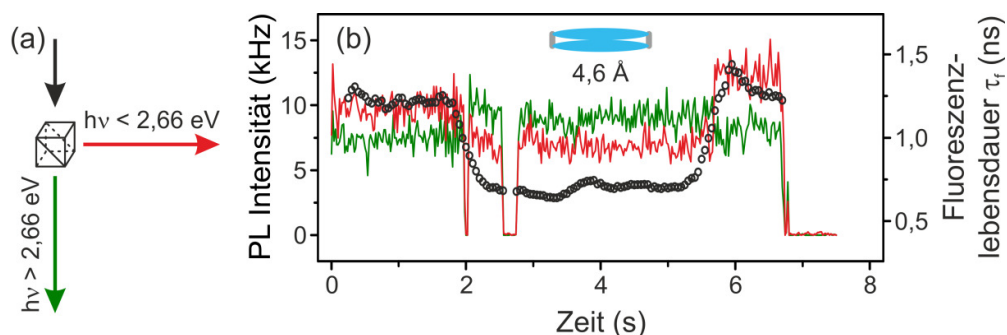


Abbildung 4.15: (a) Die gesamte Fluoreszenzintensität spaltet ein dichroitischer Spiegel (Transmissionsgrenze bei $h\nu \sim 2,66$ eV) in zwei Detektionskanäle $h\nu < 2,66$ eV (rot) und $h\nu > 2,66$ eV (grün) auf. (b) Eine typische PL Intensitätsspur und die Fluoreszenzlebensdauer als laufender Mittelwert (schwarze Kreise) eines $4,6 \text{ \AA}$ Dimers.

berechnet, solange das Molekül kontinuierlich emittiert. Dies stellt sicher, dass noch beide Oligomere der Dimere photoaktiv sind. In der Beispielspur für das $4,6 \text{ \AA}$ Dimer sind große Schwankungen der Fluoreszenzlebensdauer von $\sim 0,80$ ns bis $\sim 1,4$ ns zu beobachten, während das 21 \AA Dimer einen fast konstanten Wert bei $\sim 0,60$ ns aufweist und erst ab ~ 7 s leicht ansteigt.

Durch die Aufspaltung des Fluoreszenzsignals des $4,6 \text{ \AA}$ Dimers durch einen dichroitischen Spiegel bei einer Energie von $\sim 2,66$ eV in eine grüne und eine blaue Komponente und einer anschließenden Detektion des Signals zeigt sich eine Reduktion von τ_f mit einer gleichzeitigen Blauverschiebung des Einzelmolekülspektrums (vgl. Abbildung 4.15). Während die Werte von τ_f von $\sim 0,65$ ns bis $\sim 1,45$ ns starken Schwankungen unterworfen sind, bleibt die gesamte Fluoreszenzintensität bis zum einstufigen Bleichen bei ~ 7 s nahezu konstant.

Um die zugrundeliegenden Kopplungsdynamiken zu testen, wurde die maximale Schwankung der Fluoreszenzlebensdauer ($\Delta_{\max} \tau_f$) von 304 Molekülen des $4,6 \text{ \AA}$ Dimers und von 125 Molekülen des 21 \AA Dimers extrahiert. Diese Werte wurden in ein Histogramm zusammengetragen (vgl. Abbildung 4.16). Für die schmalen Dimere (graue Balken) ergibt sich eine breite Verteilung mit Werten bis 1,8 ns. Die breiten Dimere hingegen zeigen lediglich Werte unter 0,50 ns.

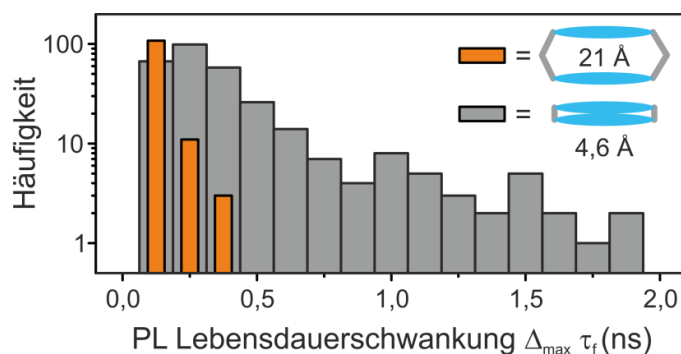


Abbildung 4.16: Histogramm der maximalen Schwankungen der Fluoreszenzlebensdauer ($\Delta_{\max} \tau_f$) für 304 Moleküle des 4,6 Å Dimers (graue Balken) und 125 Moleküle des 21 Å Dimers (orange Balken).

4.3.4 Diskussion und Interpretation der Ergebnisse

Ziel war es, die kohärente Kopplung zwischen Chromophoren und das dynamische Veränderungen in der Kopplungsstärke zu untersuchen. Mithilfe von Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie und den Dimer- und Trimer-Modellsystemen kann diese interchromophore intramolekulare Kopplung zwischen Chromophoren aufgelöst werden. Liu *et al.* haben bereits eine Erhöhung der Fluoreszenzlebensdauer und eine Rotverschiebung des Emissionsspektrums bei Ensemblemessungen an den 7,0 Å Dimeren festgestellt [154]. Als Ursache wurde kohärenter Kopplung zwischen den Chromophoren in Form von H-Aggregation oder der Bildung eines Excimers diskutiert.

Bei der Betrachtung der Fluoreszenzlebensdauer τ_f und der 0-0 Übergangsenergien E_{0-0} der verschiedenen Dimere ist eine deutliche Rotverschiebung des Emissionsspektrums des 4,6 Å Dimers im Vergleich zu den anderen Dimeren zu beobachten (vgl. Abbildung 4.11 (d)). Außerdem ist eine starke Streuung von τ_f hin zu langen Lebensdauern bis 2,65 ns zu beobachten. Diese veränderten spektroskopischen Parameter lassen sich mit kohärenter Kopplung zwischen den Chromophoren erklären. Jedoch unterscheidet sich die chemische Struktur der Klammern des 4,6 Å Dimers im Vergleich zu den restlichen Dimeren. Für die schmalsten Dimere wurde eine Klammer aus einer konjugierten Anthracen-Einheit verwendet, für die anderen Dimere ein nicht-konjugiertes para-Phenylen. Dies kann zu einer elektronischen Delokalisierung der Anregung in den Anthracen-Klammern führen. Um einen möglichen Ein-

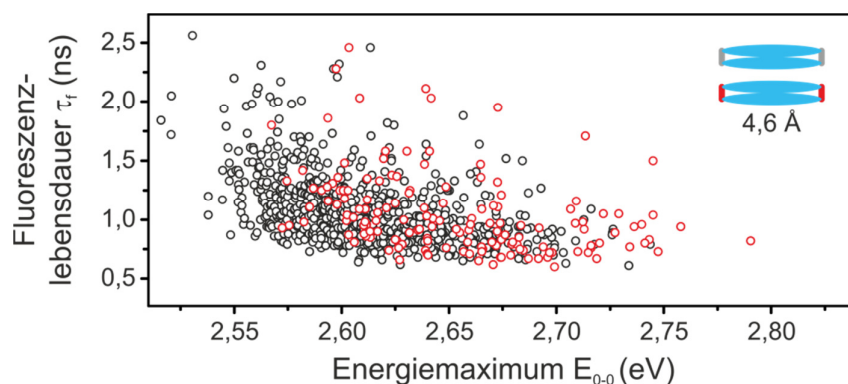


Abbildung 4.17: Fluoreszenzlebensdauern τ_f und der 0-0 Übergangsenergien E_{0-0} für einzelne Moleküle des 4,6 Å Dimers mit den Anthracen-Klammern (schwarze Kreise) und den Xanthen-Klammern (rote Kreise). Letztere zeigen zu höheren Energien verschobene Werte von E_{0-0} . Beide Arten von Dimeren weisen dieselbe Korrelation der beiden Parameter auf.

fluss auf die Streuung von τ_f und E_{0-0} zu testen, wurde zusätzlich das 4,6 Å Dimer mit der nicht-konjugierten Xanthen-Struktur untersucht (vgl. Abbildung 4.17). Wie in den Ensemblespektren in Abbildung 4.5 (e) ist auch hier eine leichte Rotverschiebung der Emission im Vergleich zum Dimer mit den Anthracen-Klammern zu beobachten. Jedoch sind unabhängig von der Klammerstruktur für beide 4,6 Å Dimere die gleiche Streuung und die gleiche Korrelation von τ_f und E_{0-0} zu sehen. Daraus lässt sich schließen, dass die Erhöhung der Fluoreszenzlebensdauer mit einer gleichzeitigen Verschiebung des Emissionsspektrums aufgrund einer lokalen Variation der interchromophoren Kopplung entsteht, die nicht durch die Konjugation der Klammer gestört wird. Die durchschnittliche spektrale Verschiebung des 4,6 Å Dimers im Vergleich zum Monomer oder zu den nichtgekoppelten Dimeren mit den Abständen von 21 Å und 14 Å sind daher ein Maß für die intramolekulare interchromophore kohärente Kopplungsstärke.

Nach Kapitel 2.3.4 sollte sich bei interchromophoren Kopplung in Form von H-Aggregation oder der Bildung eines Excimers neben der Rotverschiebung des Spektrums und der Erhöhung der Fluoreszenzlebensdauer auch eine Veränderung des Verhältnisses des 0-0 Übergangs zum 0-1 Übergang zeigen [48,158,159]. Dies ist bei der Untersuchung der Subpopulationen der aufsummierten Emissionsspektren in Abbildung 4.11 (f) zu sehen. Die deutliche Reduktion des Verhältnisses des 0-0

Übergangs zum 0-1 Übergang und die gleichzeitige Verbreiterung der vibronischen Struktur sind mit der Erhöhung der interchromophoren Kopplung konsistent [48,53]. Dies wurde nochmals durch einen Vergleich von vier repräsentativen Spektren des 21 Å Dimers und des 4,6 Å Dimers verdeutlicht (vgl. Abbildung 4.12). Eine Verbiegung der Chromophore, die aufgrund der Seitenketten der Oligomere am wahrscheinlichsten beim 4,6 Å Dimer auftritt wurde aufgrund von Messungen der Anregungspolarisation, als möglicher Effekt, der die kohärente Kopplung überlagert, bereits ausgeschlossen (vgl. Kapitel 4.1.3).

Eine Erhöhung der Fluoreszenzlebensdauer τ_f und eine Verschiebung der 0-0 Übergangsenergie E_{0-0} im Vergleich zu den nicht gekoppelten Dimer ist auch beim Trimer-Modellsystem zu beobachten. Der Durchschnittswert der Fluoreszenzlebensdauer beträgt $1,00 \pm 0,24$ ns, und ist damit stärker erhöht als die des 7,0 Å Dimers mit $0,84 \pm 0,20$ ns, obwohl der Abstand zwischen den Oligomeren ebenfalls 7,0 Å beträgt. Auch die Rotverschiebung der 0-0 Übergangsenergie E_{0-0} ist stärker ausgeprägt als die des 7,0 Å Dimers. Die Verteilung der experimentellen Daten gleicht der des 4,6 Å Dimers. Dies würde bedeuten, dass die kohärente Kopplung durch das weitere Oligomer zusätzlich erhöht ist. Um diese Annahme zu bestätigen, wurde von Dr. Christoph Allolio eine Simulation am nicht gekoppelten 14 Å Dimer und am Trimer durchgeführt. Dabei wurde das Energiemaximum des Übergangs vom S_0 in den S_1 Zustand simuliert, sowie die Oszillatorstärke des Übergangs bestimmt. Es ist festzustellen, dass die Korrelation der simulierten Daten die der experimentellen Daten sehr gut wiedergibt. Die Simulation unterstützt daher die Annahme der durch das zusätzliche Chromophor erhöhten kohärenten Kopplung.

Bei der Betrachtung der PL Intensitätsspektren (Abbildung 4.14) fällt auf, dass ~70 % der 4,6 Å Dimere ein einstufiges und ~70 % der 21 Å Dimere ein zweistufiges Photobleichen zeigen, was ein weiteres Unterscheidungsmerkmal zwischen schwacher und starker Kopplung darstellt [108]. Issac *et al.* [30] und Vanden Bout *et al.* [160] haben an einzelnen Molekülen bereits gezeigt, dass schwach gekoppelte Chromophore unabhängig voneinander bleichen, während sich stark gekoppelte Chromophore wie ein einzelnes verhalten. Die Fluoreszenzlebensdauer τ_f des schmalen Dimers zeigt außerdem noch starke Schwankungen, solange beide Chromophore photoaktiv sind, während das breite Dimer einen nahezu konstanten Wert von τ_f aufweist. Bei der Aufspaltung des Fluoreszenzsignals des 4,6 Å Dimers durch einen dichroitischen Spiegel bei einer Energie von ~2,66 eV zeigt sich, dass diese Lebensdauerschwan-

kungen zusammen mit einer Blauverschiebung in der Emission auftreten (vgl. Abbildung 4.15).

Um die Dynamiken der kohärenten Kopplung zu überprüfen, wurde die maximale Schwankung der Fluoreszenzlebensdauer ($\Delta_{\max}\tau_f$) aus den Lebensdauerspuren des 4,6 Å Dimers und des 21 Å Dimers extrahiert. Dies ist in Abbildung 4.16 zu sehen. Das schmale Dimer zeigt dabei starke Schwankungen mit Werten bis 1,8 ns, was auf eine Schwankung interchromophorer kohärenter Kopplungsstärke zurückzuführen ist. Variationen in der Dielektrizitätskonstante der umgebenden Matrix, welche die Fluoreszenzlebensdauer beeinflussen [161], können ausgeschlossen werden, da bei den 21 Å Dimeren lediglich $\Delta_{\max}\tau_f$ unter 0,50 ns gemessen wurden. Für die Entstehung der Dynamiken in der kohärenten Kopplung können entweder räumliche Verschiebung der Exzitonlokalisation im π -konjugierten System [67,157] oder molekulare Bewegung der Oligomere aufgrund einer Rotation der Phenyleinheiten verantwortlich sein. Wie die Untersuchung von Aggarwal *et al.* an π -konjugierten Makrozyklen gezeigt hat, können Exzitonen zufällig auf verschiedenen Teilbereichen eines konjugierten Systems lokalisieren [67]. Das Exziton ist etwa 2 nm groß und damit kleiner als der konjugierte Bereich des Oligomers (5 nm) [71]. Je nach Stärke der strukturellen Relaxation im angeregten Zustand kann sich das Exziton auf dem Chromophor frei bewegen oder an einer Stelle lokalisieren [1,2,71,162]. Die Idee der Exzitonlokalisation ist in Abbildung 4.18 (a) skizziert: Erst wird ein Oligomer des Dimers angeregt, darauf folgt die Lokalisation des Exzitons auf dem Chromophor, verbunden mit einer Dimerisation bzw. einer Kopplung mit dem zweiten Chromophor. Lokalisiert ein Exziton am Rand des Oligomers, ist es weniger π -Elektronen ausgesetzt als in der Mitte. Die Lokalisierung im Zentrum eines der beiden Oligomere kann folglich zu einer stärkeren interchromophoren Kopplung führen. Eine alternative Erklärung für die Schwankungen in der interchromophoren Kopplung ist eine geringfügige Änderung des Abstands der beiden Oligomere (vgl. Abbildung 4.18 (b)). Beim Einbringen des 4,6 Å Dimers in die PMMA-Matrix kann sich zwischen den beiden Oligomeren ein Bereich ohne Matrixmoleküle bilden. Dieser kann sich aufgrund leichter Änderungen in der Umgebung ebenso wie die Einwirkung des Anregungslasers während der Zeit verändern. Durch die Flexibilität der Oligomere können sich daher der Abstand und somit auch die Stärke der kohärenten Kopplung verändern. Die exzitonische Dimerisierung ist ausgeprägter, wenn die beiden Chromophore näher zusammen sind (vgl. Abbildung 4.18 (b), unten). Weitere Experimente mit verschiedenen Matrizen könnten Aufschlüsse über die Auswirkungen auf die Stärke der Kopplung zeigen.

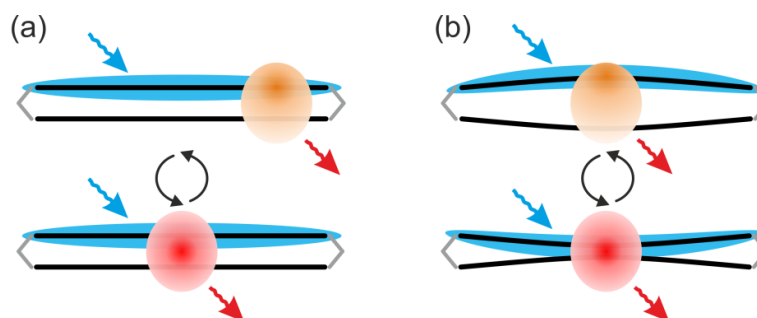


Abbildung 4.18: Qualitatives Modell für die Entstehung der Lebensdauerschwankungen in der interchromophoren intramolekularen Kopplungsstärke im angeregten Zustand, entweder aufgrund zeitlicher Variation der Exzitonlokalisation oder struktureller Veränderung des Dimers. **(a)** Ein Oligomer (schwarze Linie) wird durch ein Photon (blauer Pfeil) aus dem Grundzustand in den angeregten Zustand (blaue Ellipse) angeregt. Das Exziton kann auf verschiedenen Bereichen des π -konjugierten Systems lokalisieren, was zu verschieden starker interchromophoren Kopplung im angeregten Zustand führt. **(b)** Auch Molekularbewegung der Oligomere kann geringfügige Änderungen des Abstands und somit der Kopplungsstärke induzieren.

Bei der Betrachtung aller Ergebnisse ist es immer noch nicht möglich, zwischen kohärenter Kopplung aufgrund von H-Aggregation oder der Bildung eines Excimers zu unterscheiden. Ergebnisse wie die Rotverschiebung des Emissionsspektrums im Vergleich zum Monomer, die Veränderung des Verhältnisses des 0-0 Übergangs zum 0-1 Übergang und die Erhöhung der Fluoreszenzlebensdauer τ_f sprechen für die H-Aggregation zwischen den beiden Chromophoren (vgl. Abbildung 4.11). Nach Kapitel 2.3.4 müsste sich eine im Vergleich zum Monomer blauverschobene Absorption ergeben, was in Abbildung 4.5 für Ensemblemessungen nicht der Fall ist. Jedoch ist die Theorie für H-Aggregate zweier perfekter Dipole entwickelt. Die Oligomere der Dimere und des Trimers zeigen hingegen ein gewisses Maß an Flexibilität und repräsentieren somit ein Modellsystem für nicht perfekte Dipole. Eine Erhöhung der Fluoreszenzlebensdauer ist auch im Fall einer Excimer-Bildung zwischen den beiden Oligomeren zu erwarten. Aber auch hier sollte die Absorption nicht in den roten Spektralbereich im Vergleich zum Monomer verschoben sein. Des Weiteren hat das Excimer keinen elektronischen Grundzustand, da die Bindung der Monomere nur im angeregten Zustand existiert. Nach Kapitel 2.3.4.1 werden die beiden Monomere im Grundzustand aufgrund eines repulsiven Potentials getrennt. Bei den verwendeten

Modellsystemen ist diese Trennung durch die Verbindung mit der Klammerstruktur nicht möglich. Daher ist die Verwendung des Begriffs Excimer nicht ganz korrekt. Stattdessen ist es wahrscheinlicher, dass im angeregten Zustand ein Excimer-ähnlicher Zustand gebildet wird. Nach der Aussendung eines Photons ist das Molekül wieder im monomeren Grundzustand. Wenn es sich also um kein „perfektes“ Excimer handelt, ist auch eine vibronische Struktur im Emissionsspektrum möglich (vgl. Abbildung 4.11 (f)).

Wohldefinierte π -konjugierte Modellsysteme in Kombination mit Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie bieten eine Möglichkeit, ein so komplexes System wie einen Film aus konjugierten Polymerketten in einfache Bausteine zu zerlegen. Mit diesen einfachen Bausteinen können fundamentale Wechselwirkungen wie die Dipol-Dipol-Wechselwirkung untersucht werden. Als Variable in den Modellsystemen wurde zum einen der Abstand zwischen zwei Chromophoren verändert. Bei den schmalsten Dimeren mit einem Abstand der Chromophore von $4,6\text{ \AA}$, ist die durchschnittliche Fluoreszenzlebensdauer im Vergleich zu den nicht gekoppelten Dimeren von $0,65\text{ ns}$ auf $1,1\text{ ns}$ erhöht. Auch wenn beim kohärenten Kopplungsmechanismus nicht zwischen „schwacher“ H-Aggregation und einem Excimer-ähnlichen Zustand unterschieden werden kann, lässt dies direkt auf die Kopplungsstärke schließen. Als weitere Variable der kohärenten Kopplung wurde die Anzahl der koppelnden Chromophore erhöht. Dabei zeigt sich, dass sich die Kopplungsstärke durch das zusätzliche Chromophor erhöht, was darüber hinaus durch eine Simulation bestätigt werden konnte. Bei der Betrachtung einzelner Moleküle über mehrere Sekunden zeigt sich eine vierfache Erhöhung von τ_f im gekoppelten Fall. Dies impliziert einen starken Einfluss der Moleküldynamik auf spektrale Parameter auf der Sekundenzeitskala. Bei der Formulierung eines mikroskopischen Verständnisses der Migration von Anregungsenergie in optoelektronischen Systemen muss diese grundlegende dynamische Heterogenität daher berücksichtigt werden. Durch kohärente Kopplung kann beispielsweise die Lebensdauer des angeregten Zustands ohne Verluste der Quantenausbeute gesteigert werden. Dies kann dazu genutzt werden um die Exziton-Diffusionslänge zu steigern [56]. Dies wäre speziell für optische Bauteile vorteilhaft, die auf dem Einsammeln von Licht beruhen, da die Energie dadurch effizient von der Antenne wegtransportiert und in Ladungsträger umgewandelt werden kann [6,49,163].

5 Aggregate π -konjugierter Polymerketten

„Das Ganze ist mehr als die Summe seiner Teile.“ Dieses verkürzte Zitat von Aristoteles lässt sich sehr gut auf einzelne Moleküle und Polymerfilme übertragen. In der organischen Elektronik werden zuvor einzelne Moleküle, meist konjugierte Polymerketten, zu einem „Ganzen“ zusammengefügt. Das „Ganze“ bezieht sich hierbei auf einen Polymerfilm oder auf elektronische Bauteile – beispielsweise organischen Leuchtdioden oder organischen Solarzellen. Das Wissen über die spektroskopischen Eigenschaften von einzelnen isolierten Polymerketten lässt sich jedoch nicht ohne Weiteres auf die spektroskopischen Eigenschaften von Polymerfilmen übertragen. Das liegt zum einen daran, dass *intramolekulare* Wechselwirkungen die elektronische Struktur beeinflussen. Wie bereits im vorangegangenen Kapitel gezeigt wurde, können sich daher die spektroskopischen Eigenschaften von Molekül zu Molekül unterscheiden. Darüber hinaus treten bei Polymerketten, die zu einem festen Film zusammengeführt werden, auch *intermolekulare* Wechselwirkungen auf, die maßgeblich die Eigenschaften organischer Elektronik bestimmen. Diese Wechselwirkungen sind jedoch nur sehr schwer direkt zu untersuchen, da sie aufgrund der Komplexität und der Heterogenität der Polymerfilme von anderen Effekten überlagert werden. Ein zentraler Bestandteil dieser Arbeit ist es daher, eine Methode zu entwickeln und anzuwenden, die es erlaubt, mit hoher Kontrolle Aggregate herzustellen, die aus vielen einzelnen Polymerketten bestehen.

Langreichweitige Wechselwirkungen, wie inkohärenter Transfer der Anregungsenergie über mehrere zehn Nanometer oder die kohärente Kopplung einer Vielzahl an Chromophoren, war bei der Untersuchung an den Modellsystemen nicht möglich [37,38]. Mit Hilfe von Einzelaggregat- und Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie soll dies nun an perfekt geordneten, isolierten und aus mehreren Polymerketten bestehenden Aggregaten gezeigt und mit einzelnen Polymeren verglichen werden. Mit diesem Ansatz soll die Heterogenität eines Polymerfilms aufgelöst werden, der sowohl aus einer geordneten kristallinen Phase (rot) und einer ungeordneten amorphen Phase (grün) bestehen kann, was in Abbildung 5.1 schematisch dargestellt ist. Im ersten Schritt wird die Herstellung geordneter Polymeraggregate mit Hilfe der Lösungsmitteldampfbehandlung gezeigt. Mit unterschiedlichen Lösungsmitteln und Mischverhältnissen dieser können verschiedene Aggregatgrößen realisiert werden. Anschließend wird die Morphologie der Polymerketten vor der Dampfbehandlung mit der Morphologie der Aggregate nach diesem Verfahren verglichen. Ebenso wer-

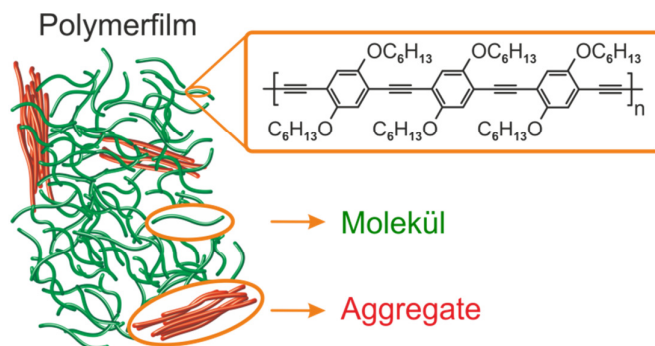


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung eines Polymerfilms aus PPEB (chemische Struktur im orangenen Kasten) mit geordneten kristallinen Phasen (rot) und ungeordneten amorphen Phasen (grün).

den jeweils die Emissionsspektren und die Fluoreszenzlebensdauern bestimmt. Um den Einfluss der Aggregatgröße auf die kohärente Kopplung der Polymeraggregate zu untersuchen, wird die Fluoreszenzlebensdauer mit der Rotverschiebung in der PL, die über den F_{rot} -Wert ausgedrückt wird, korreliert. Aus aufgenommenen PL Intensitätsspektren und gleichzeitiger Betrachtung der Fluoreszenzlebensdauer soll dynamisches Fluoreszenzlöschen in den Aggregaten nachgewiesen werden. Abschließend soll durch eine genau Analyse der Photonenstatistik mittels eines Hanbury Brown-Twiss-Experiments geklärt werden, ob sich große, aus mehreren Polymerketten bestehenden Aggregate durch die starke kohärente Kopplung der Chromophore wie eine Einzelphotonenlichtquelle verhalten können. Die meisten Ergebnisse dieses Kapitels wurden bereits veröffentlicht [164].

5.1 Herstellung geordneter Polymeraggregate

Zur Herstellung von geordneten Polymeraggregaten wird das Verfahren der Lösungsmitteldampfbehandlung nach Kapitel 3.3 angewendet. Das Schema dazu ist in Abbildung 5.2 (a) dargestellt. Die durchschnittliche Größe kann, ebenso wie die Morphologie der Aggregate, durch die verwendeten Lösungsmittel und deren Mischverhältnis gesteuert werden [38]. Die verwendeten PPEB Moleküle wurden bereits in Kapitel 3.1.1 vorgestellt. Für die nachfolgenden Messungen wurden PPEB Moleküle mit einer molaren Masse von $M_n = 4,0 \cdot 10^4$ g/mol verwendet, die in einer sechsprozentigen PMMA-Lösung mit einer Konzentration von $\sim 10^{-11}$ mol/l, etwa um das 10-fache höhere als die typische Einzelmolekülkonzentration, auf das Glassubstrat aufgebracht wurden. Die dadurch entstehende Filmdicke beträgt ~ 250 nm. Diese ist nötig, damit die Matrix während und nach der Lösungsmitteldampfbehandlung weiterhin einen homogenen Film auf dem Substrat bildet. Nach einer SVA Dauer von 30 Minuten und der darauffolgenden Trocknung der Probe, werden die Filme mit dem konfokalen Mikroskop bei einer Auflösung von 50 nm und einer Integrationszeit von 2 ms pro Pixel mit dem Piezoverschiebetisch abgerastert, um die Aggregate und die einzelnen Moleküle zu lokalisieren. Ein dichroitischer Spiegel (Transmissionsgrenze bei 2,33 eV) spaltet die gesamte Fluoreszenz in zwei Detektionskanäle, um zwischen der Emission von Aggregaten (orange - rot) und einzelnen Polymerketten (blau - grün) zu unterscheiden (vgl. Abbildung 5.2 (b)). Wie bereits in Kapitel 3.1.1 erwähnt, ist aufgrund der Aneinanderreihung mehrerer Polymerketten eine Rotverschiebung der Emission im Vergleich zur Emission einer isolierten Kette zu erwarten. Abbildung 5.2 (d) – (f) zeigen eine Reihe von konfokalen Bildern ($20 \times 20 \mu\text{m}^2$) für Proben, die mit unterschiedlichen Lösungsmittelgemischen hergestellt wurden. Die grünen Punkte bedeuten, dass Fluoreszenzlicht unter 2,33 eV von isolierten Ketten detektiert wurde. Rote Punkte bedeuten, dass Fluoreszenzlicht über 2,33 eV von Aggregaten detektiert wurde. Abbildung 5.2 (c) zeigt ein konfokales Bild vor der Dampfbehandlung, hergestellt mit einer 10-fach niedrigeren Polymerkonzentration als die später behandelten Proben. Darauf sind ausschließlich beugungsbegrenzte grüne Punkte von isolierten Polymerketten zu sehen. Wie bereits in Kapitel 3.3 beschrieben, kann durch die Erhöhung des Chloroformanteils im Lösungsmitteldampf die Größe der Aggregate beeinflusst werden. Die unterschiedlichen Mischverhältnisse der Lösungsmittel sind in Abbildung 5.2 (d) – (f) zu sehen. Erkennbar ist die Entstehung einer zweiten Population mit orangen bis roten beugungsbegrenzten Punkten mit einer Emission über 2,33 eV für eine Behandlung mit

100 % Aceton. Werden 10 % des Lösungsmittels mit Chloroform ersetzt, so verringert sich die Gesamtzahl der Punkte innerhalb des gemessenen Bereichs und die Helligkeit der roten Punkte nimmt zu. Dieser Effekt verstärkt sich bei einem Mischverhältnis von 80 % Aceton und 20 % Chloroform. Die Anzahl der grünen Punkte auf der Probe bei der Zugabe von Chloroform steigt stetig. Alle konfokalen Bilder sind in derselben Intensitätsskala dargestellt, was zu einer Vergrößerung und Verschmierung der hellsten Aggregate durch Sättigung der Intensitätsskala führt. In allen Fällen handelt es sich aber um einzelne beugungsbegrenzte Punkte. Der Rotanteil der Emission (F_{rot}) ist definiert durch:

$$F_{\text{rot}} = \frac{I_{\text{rot}}}{I_{\text{rot}} + I_{\text{grün}}} \quad . \quad (5.1)$$

Hierbei ist I_{rot} der Anteil der Intensität, der vom dichroitischen Spiegel abgelenkt und $I_{\text{grün}}$ der Anteil der Intensität, der transmittiert wird. Die F_{rot} -Werte sind in den Histogrammen unter den konfokalen Bildern in Abbildung 5.2 (c) – (f) zu sehen. Vor der Dampfbehandlung ist F_{rot} für 326 gemessene Punkte immer kleiner als 0,3. Mithilfe dieser Information wurde die durchschnittliche Anzahl von Polymerketten pro Aggregat abgeschätzt: Von der durchschnittlichen Anzahl der Polymerketten vor dem SVA wird die durchschnittliche Anzahl der verbleibenden Polymerketten nach dem SVA abgezogen und durch die durchschnittliche Anzahl der Aggregate, also aller Punkte mit $F_{\text{rot}} > 0,3$, geteilt. Die abgeschätzte Größe ist in jedem konfokalen Bild in Abbildung 5.2 (c) – (f) angegeben.

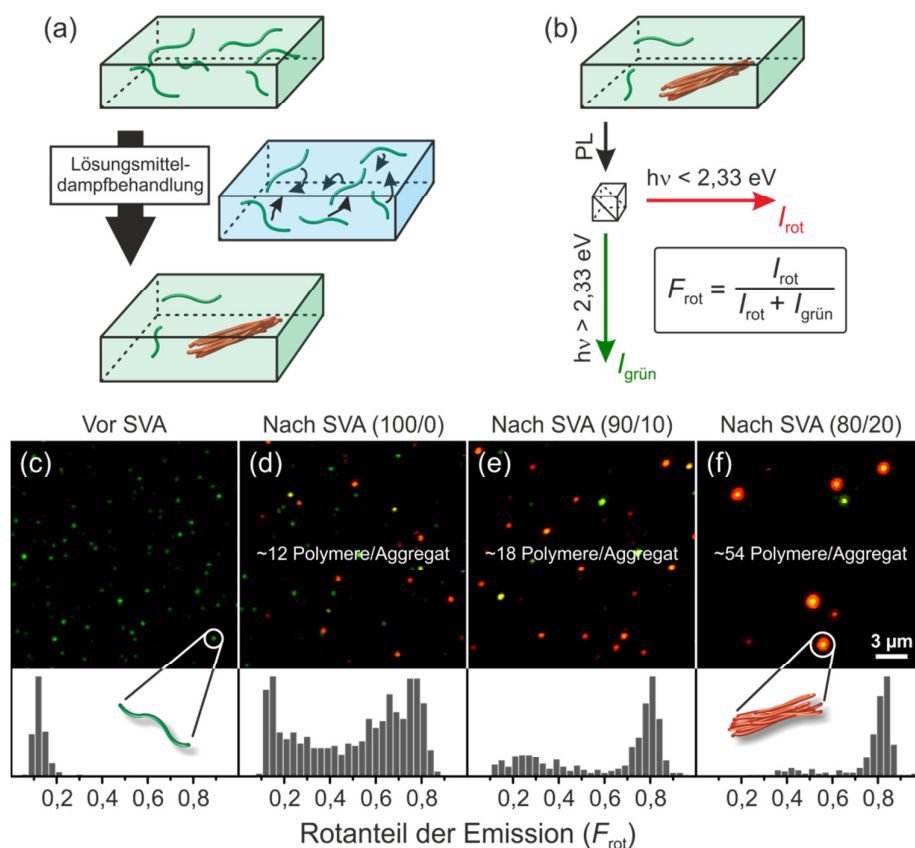


Abbildung 5.2: (a) Schematische Darstellung der Lösungsmitteldampfbehandlung. Nach der Probenherstellung sind einzelne PPEB Moleküle (grün) isoliert in einer PMMA Matrix (hellgrüner Bereich, oben) eingebracht. Während der Behandlung mit Lösungsmitteln (hellblauer Bereich, Mitte) können die Moleküle in der Matrix diffundieren. Nach dem Trocknen der Probe sind einzelne Polymere und geordnete Aggregate (rot, unten) in der Probe zu sehen. (b) Ein dichroitischer Spiegel (Transmissionsgrenze bei $h\nu \sim 2,33 \text{ eV}$) spaltet die gesamte Fluoreszenz in zwei Detektionskanäle $h\nu < 2,33 \text{ eV}$ (I_{rot}) und $h\nu > 2,33 \text{ eV}$ ($I_{\text{grün}}$). Für jeden beugungsbegrenzten Punkt auf der Probe kann daraus der Rotanteil der Emission bestimmt (F_{rot}) werden. Konfokale Aufnahme vor der Dampfbehandlung (c) und nach ebenjener (d) - (f) mit unterschiedlichen Lösungsmittelgemischen (Aceton-/Chloroformanteil) und der durchschnittlichen Anzahl der Polymere pro Aggregat. Unter den Bildern sind die dazugehörigen F_{rot} -Werte in Histogrammen zu sehen. Vor der Dampfbehandlung wurden die F_{rot} -Werte von 326 Punkten, bei 100 % Aceton von 583 Punkten, bei 10 % Chloroformanteil von 528 Punkten und bei 20 % Chloroformanteil von 299 Punkten gemessen.

5.2 Morphologie einzelner Polymerketten und Aggregate

In diesem Abschnitt werden die spektroskopischen Eigenschaften von einzelnen Polymerketten und Aggregaten untersucht. Um Aufschlüsse über deren Morphologie zu erhalten, werden mit Hilfe von Anregungspolarisationsspektroskopie die Modulationstiefen gemessen. Histogramme der gemessenen Werte von einzelnen PPEB Molekülen mit molaren Massen von $M_n = 4,0 \cdot 10^4$ g/mol und $M_n = 2,1 \cdot 10^5$ g/mol, sowie einzelnen Aggregaten ($h\nu < 2,33$ eV) sind in Abbildung 5.3 (a) – (c) zu sehen. Die kürzeren Polymerketten zeigen eine breite Verteilung von $M = 0,0$ bis $M = 1,0$ mit einem Durchschnittswert von $M = 0,46 \pm 0,20$. Wie in Kapitel 3.1.1 bereits erwähnt, beeinflusst die molare Masse die Morphologie einer Polymerkette. Daher

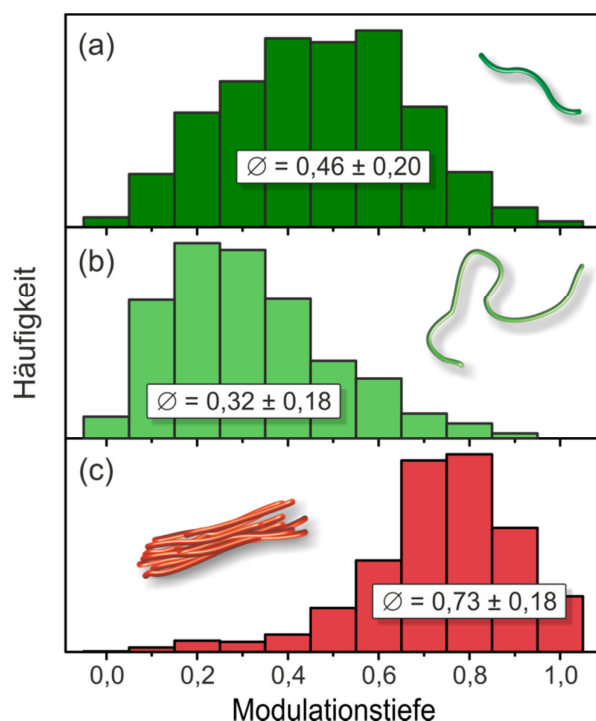


Abbildung 5.3: Histogramme der gemessenen PL Anregungspolarisationsmodulationstiefen von einzelnen PPEB Molekülen mit molaren Massen von (a) $M_n = 4,0 \cdot 10^4$ g/mol (dunkelgrüne Balken) und (b) $M_n = 2,1 \cdot 10^5$ g/mol (hellgrüne Balken), sowie (c) einzelnen Aggregaten (rote Balken). Für jedes Histogramm sind die Durchschnittswerte der Modulationstiefen und die dazugehörigen Standardabweichungen angegeben.

wurde ein weiteres PPEB Molekül mit einer molaren Masse von $M_n = 2,1 \cdot 10^5$ g/mol betrachtet (vgl. Abbildung 5.3 (b)). Hier zeigt sich auch wieder eine breite Verteilung der gemessenen Modulationstiefen, jedoch ist diese hin zu niedrigeren Werten verschoben. Der Durchschnittswert beträgt lediglich noch $M = 0,32 \pm 0,18$. Ein völlig anderes Bild ergibt sich für Aggregate, die aus durchschnittlich zwölf Polymerketten bestehen (vgl. Abbildung 5.3 (c)). Dafür wurden nur Punkte mit $F_{\text{rot}} > 0,7$ betrachtet. Es ist wieder eine breite Verteilung zu erkennen, nun jedoch mit der Tendenz zu höheren Werten der Modulationstiefe und einem Durchschnittswert von $M = 0,73 \pm 0,18$. Da diese hohe Anisotropie einen starken Ordnungsgrad impliziert, was kohärente Kopplung in Form von H-Aggregation oder Excimerbildung zwischen den einzelnen Polymerketten bewirken kann, wurden die Emissionsspektren und die Fluoreszenzlebensdauern einzelner Polymerketten und Aggregate betrachtet. Die Spektren der einzelnen PPEB Moleküle zeigen, vergleichbar mit den Lösungsmessungen (vgl. Abbildung 3.1 (c)), eine Struktur mit einem stark ausgeprägtem 0-0 Übergang bei 2,67 eV und einer vibronischen Struktur mit einem Nebenmaximum bei 2,38 eV (vgl. Abbildung 5.4 (a), grünes Spektrum). Durch das Aufspalten des Fluoreszenzsignals mit einem dichroitischen Spiegel mit einer Transmissionsgrenze bei 2,33 eV würde dieses Spektrum einen F_{rot} -Wert von 0,15 ergeben. Die Aggregatspektren hingegen sind weniger strukturiert mit einem unterdrückten 0-0 Übergang bei 2,48 eV und einer breiten vibronischen Struktur bis 1,70 eV (vgl. Abbildung 5.4 (a), rotes Spektrum). Dieses Spektrum würde einen F_{rot} -Wert von 0,83 ergeben. Die Fluoreszenzlebensdauer des Aggregats verlängert sich um mehr als das 10-fache von 0,5 ns auf 5,3 ns im Vergleich zur einzelnen Polymerkette. Die zu den Emissionsspektren gehörenden Zerfälle der Fluoreszenz und die aus der Anpassung erhaltenen Werte von τ_f sind in Abbildung 5.4 (b) zu sehen. Dabei ist klar zu erkennen, dass es sich um monoexponentielle Zerfallskurven handelt.

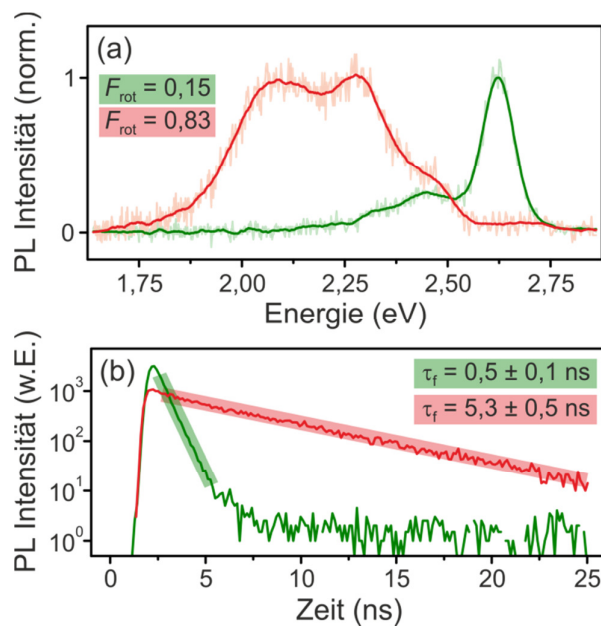


Abbildung 5.4: (a) Normiertes PL Spektrum in Emission eines einzelnen PPEB Moleküls (grün) und eines einzelnen Aggregats (rot). Beide Spektren wurden geglättet, um die einzelnen Maxima und die Struktur besser erkennen zu können. Diese Spektren entsprechen einem F_{rot} -Wert von 0,15 (PPEB Molekül) und 0,83 (Aggregat). (b) Die gleichzeitig gemessenen Zerfallskurven der Fluoreszenz, an die monoexponentielle Funktionen angepasst wurden. Die daraus bestimmten Fluoreszenzlebensdauern τ_f sind in der rechten oberen Ecke zu sehen.

5.3 Kohärente Kopplung in Polymeraggregaten

Dass sich die Anzahl der koppelnden Chromophore auf die Stärke der kohärenten Kopplung auswirkt, wurde bereits in Kapitel 4.3 gezeigt. In diesem Abschnitt wird nun der Einfluss der Aggregatgröße auf die interchromophore kohärente Kopplung untersucht. Dazu wird die Fluoreszenzlebensdauer τ_f für jeden Punkt der konfokalen Bilder gegen den Rotanteil der Emission F_{rot} aufgetragen (vgl. Abbildung 5.5). Für 326 einzelne Polymerketten zeigt sich eine schmale Verteilung der F_{rot} -Werte zwischen 0,07 und 0,25 und der Fluoreszenzlebensdauer $0,4\text{ ns} < \tau_f < 1,2\text{ ns}$ (vgl. Abbildung 5.5 (a)). Nach der Lösungsmitteldampfbehandlung ändern sich die Verteilungen drastisch. Bei der Probe mit den kleinsten Aggregaten, die aus durchschnittlich ~ 12 Polymerketten bestehen, zeigt der Rotanteil der Emission aller 583 Punkte eine Verteilung von $0,10 < F_{\text{rot}} < 0,85$ (vgl. Abbildung 5.5 (b)). Die Lebensdauer steigt um ein Vielfaches bis zu $6,3\text{ ns}$ an. Außerdem ergibt sich eine starke Korrelation zwischen F_{rot} und τ_f . Bei der Probe mit den Aggregaten, die aus durchschnittlich ~ 18 Polymerketten bestehen, ist eine Häufung der 528 Punkte bei hohen und niedrigen F_{rot} -Werten zu erkennen. Die Population mit $F_{\text{rot}} \sim 0,2$ hat auch niedrige Lebensdauern $\tau_f < 2,0\text{ ns}$, vergleichbar mit den einzelnen Polymerketten vor der Dampfbehandlung. Bei der Population mit hohen F_{rot} -Werten streuen die Fluoreszenzlebensdauern stark zwischen $0,8\text{ ns} < \tau_f < 6,0\text{ ns}$ (vgl. Abbildung 5.5 (c)). Die 299 Punkte der Probe mit den größten Aggregaten, die aus durchschnittlich ~ 54 Polymerketten bestehen, haben fast ausschließlich hohe F_{rot} -Werte, wobei die Fluoreszenzlebensdauern zwischen $1,0\text{ ns}$ und $5,0\text{ ns}$ streuen (vgl. Abbildung 5.5 (d)).

Um die Fluoreszenzlöschung zu untersuchen, werden die größten Aggregate ($F_{\text{rot}} > 0,7$), welche in Abbildung 5.5 (d) hellblau hinterlegt sind, betrachtet. In Abbildung 5.6 (a) ist die Fluoreszenzlebensdauer als Funktion der normierte PL Intensität dieser Aggregate aufgetragen. Es ist klar zu erkennen, dass Aggregate mit langen Lebensdauern sowohl hohe als auch niedrige PL Intensität zeigen. Aggregate mit niedrigen Lebensdauern zeigen hingegen ausschließlich niedrige Intensitäten. Da die genaue Größe der Aggregate in der ausgewählten Population steckt, kann die Korrelation zwischen der Fluoreszenzlebensdauer und deren Intensität beeinflusst werden. In Abbildung 5.6 (b) ist daher zusätzlich die zeitliche Dynamik der PL Intensität eines einzelnen Aggregats zu sehen – gemessen unter konfokaler Laseranregung. Die Intensitätsspur zeigt sehr starkes, stufenweises Blinken mit einem Rückgang der Intensität um $\sim 80\%$ der Maximalintensität auf der Sekunden-Zeitskala bis zum endgültigen Photobleichen bei $\sim 6\text{ s}$. Gleichzeitig wurde die zeitliche Entwicklung der

Fluoreszenzlebensdauer τ_f in Form eines laufenden Mittelwerts über 500 ms in Abständen von 100 ms gemessen. Auch diese zeigt starkes Schwanken zwischen $1,0 \text{ ns} < \tau_f < 4,1 \text{ ns}$, wobei der Höchstwert der höchsten Intensität und das Minimum der niedrigsten Intensität zugeordnet werden kann. Darüber hinaus ist über den gesamten Aufnahmezeitraum eine starke Korrelation zwischen der Intensität und der Fluoreszenzlebensdauer zu erkennen. Der gleichzeitig gemessene Rotanteil der Emission bleibt nahezu konstant bei $\sim 0,8$ (vgl. Abbildung 5.6 (c)).

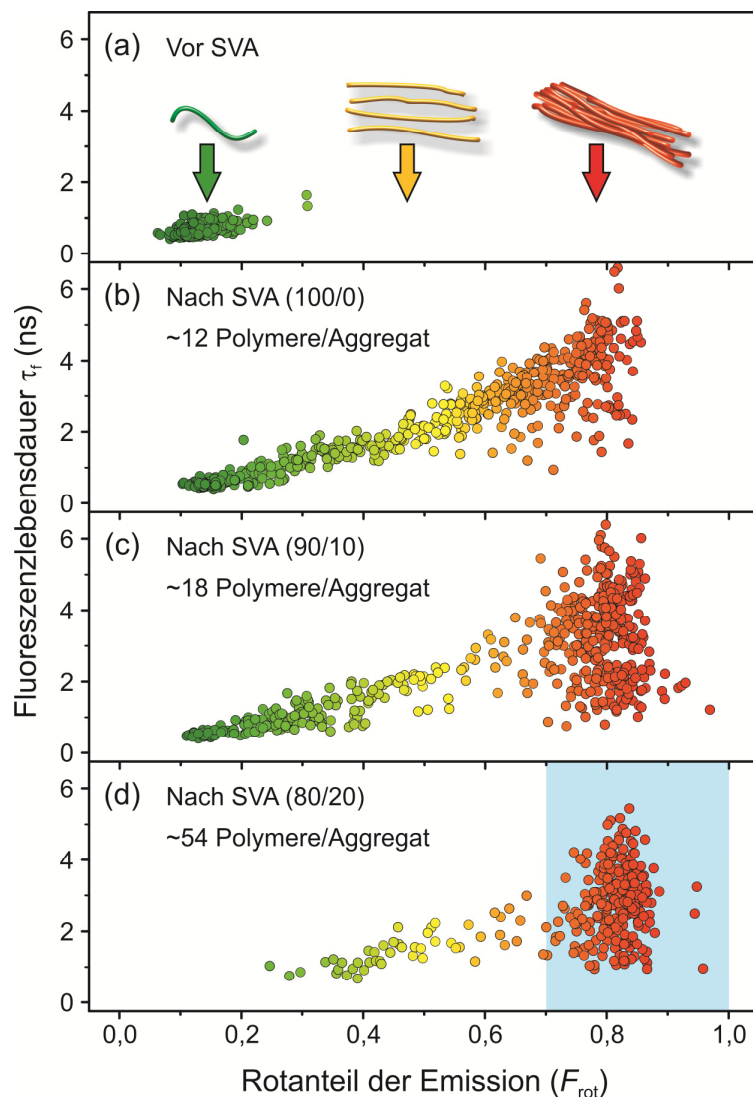


Abbildung 5.5: Der Fluoreszenzlebensdauer τ_f als Funktion des Rotanteils der Emission F_{rot} für (a) einzelne PPEB Moleküle und (b) – (d) einzelne Aggregate. Das Mischverhältnis des Lösungsmittels für die Lösungsmitteldampfbehandlung (Aceton-/Chloroformanteil) sowie die durchschnittliche Anzahl der Polymere pro Aggregat sind für jedes Bild angegeben. Für die jeweiligen Punkte wurde eine Farbskala von grün (einzelne Polymerkette) über gelb/orange (schwach gekoppeltes Aggregat) bis rot (geordnetes Aggregat) je nach Rotanteil der Emission gewählt (Skizzen in (a)). Die Punkte im hellblau hinterlegten Bereich (d) wird für eine weitere Analyse in Abbildung 5.6 verwendet.

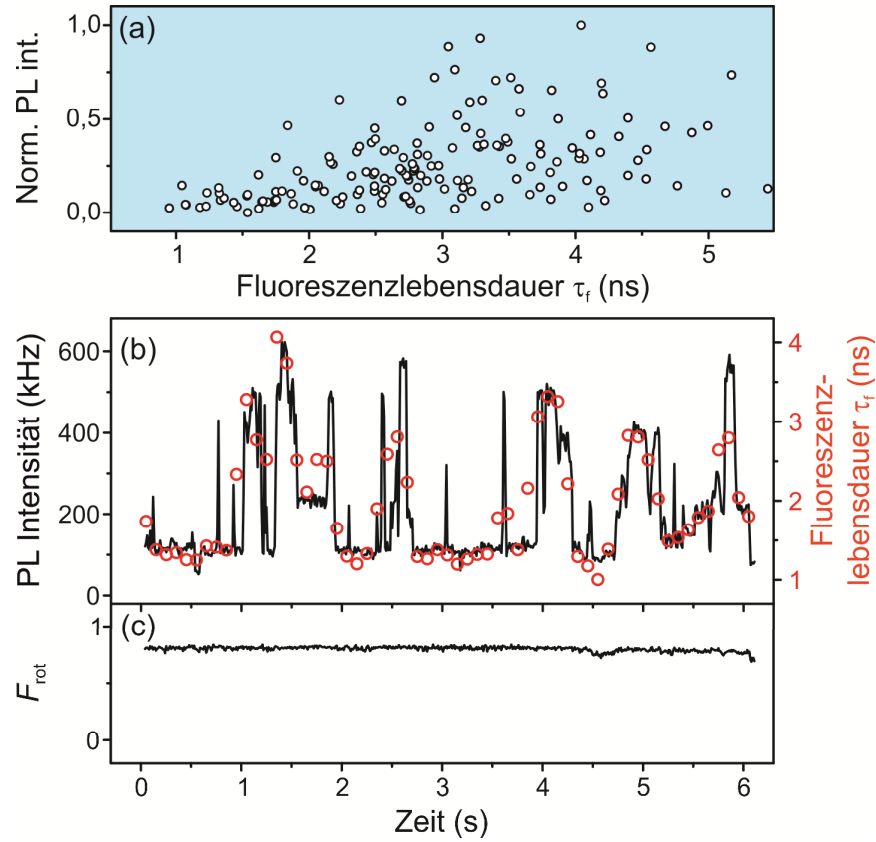


Abbildung 5.6: (a) Die normierte PL Intensität als Funktion der Fluoreszenzlebensdauer τ_f für Aggregate ($F_{\text{rot}} > 0,7$) aus durchschnittlich ~ 54 Polymerketten (vgl. hellblauer Bereich in Abbildung 5.5 (d)). (b) PL Intensitätsspur mit einem Binning von 10 ms. Ebenso abgebildet ist die zeitliche Entwicklung der Fluoreszenzlebensdauer τ_f in Form eines laufenden Mittelwerts über 500 ms (rote Kreise) in Abständen von 100 ms. (c) Dazugehöriger zeitlicher Verlauf des F_{rot} -Wertes eines einzelnen Aggregats.

5.4 Aggregate als Einzelphotonenemitter

Da es sich sowohl bei den PPEB-Molekülen als auch bei den aus mehreren Polymerketten bestehenden Aggregaten um multichromophore Systeme handelt, können bei Laseranregung mehrere dieser Chromophore in einen angeregten Zustand übergehen. Wie bereits in Kapitel 4.1.3 diskutiert, ist aufgrund von effizienter Singulett-Singulett-Annihilation dennoch Einzelphotonenemission möglich [33]. Mithilfe eines Hanbury Brown-Twiss-Experiments ist es daher möglich, Aussagen bezüglich des Energietransfers zu machen. Abbildung 5.7 (a) zeigt eine typische PL Intensitätsspur eines kurzen PPEB-Moleküls ($M_n = 4,0 \cdot 10^4$ g/mol). Es sind ein starkes Blinkverhalten und ein allmähliches Abklingen der Intensität bis zum Photobleichen bei ~ 15 s zu erkennen. In Abbildung 5.7 (b) ist das dazugehörige Histogramm der Zeitunterschiede ($\Delta\tau$) zweier aufeinanderfolgender Fluoreszenzphotonen zu sehen. Als Anregungsfrequenz des Lasers wurden 20 MHz gewählt. Der Zeitunterschied zwischen zwei Balken im Histogramm beträgt daher 50 ns. Das Verhältnis des zentralen Balkens (N_Z) zu den lateralen Balken (N_L) für diese Intensitätsspur beträgt $N_Z/N_L = 0,44$. Die Wahrscheinlichkeit, zwei Photonen zum selben Zeitpunkt zu detektieren, beträgt daher 44 % – verglichen mit der Wahrscheinlichkeit, zwei Photonen zu unterschiedlichen Zeitpunkten zu detektieren. Das Signal-Rausch-Verhältnis für die kurzen Polymere liegt bei $S/R \approx 150$, das für die langen Polymere bei $S/R \approx 350$ und das für die Aggregate bei $S/R \approx 550$. Es ergeben sich daher erwartete Werte von $N_Z^*/N_L^* = 0,03$, $N_Z^*/N_L^* = 0,01$ bzw. $N_Z^*/N_L^* = 0,01$ für einen und $N_Z^*/N_L^* = 0,51$, $N_Z^*/N_L^* = 0,51$ bzw. $N_Z^*/N_L^* = 0,50$ für zwei Emitter (vgl. Gleichung (3.4)). Der Antibunching-Kontrast (N_Z/N_L) wurde insgesamt für 160 einzelne Ketten gemessen (vgl. Abbildung 5.7 (c)). Daraus ergibt sich eine breite Verteilung mit Werten von 0,0 bis 0,9 und einem Maximum bei $\sim 0,3$. In Abbildung 5.7 (d) ist eine typische Intensitätsspur eines langen PPEB-Moleküls ($M_n = 2,1 \cdot 10^5$ g/mol) mit allmählich abklingender Intensität bis zum Photobleichen bei ~ 24 s zu sehen. Das Verhältnis N_Z/N_L beträgt für diese Spur 0,71 (vgl. Abbildung 5.7 (e)). 203 gemessene Polymerketten ergeben auch wieder eine breite Verteilung mit N_Z/N_L -Werten von 0,1 bis 1,0, die jedoch stark hin zu höheren Werten verschoben ist (vgl. Abbildung 5.7 (f)). Das Maximum der Verteilung liegt bei $\sim 0,7$. Ein sehr überraschendes Ergebnis ergibt sich für die PPEB Aggregate aus ~ 12 Polymerketten mit $M_n = 4,0 \cdot 10^4$ g/mol. Eine typische PL Intensitätsspur mit einem Photobleichen bei $\sim 10,5$ s ist in Abbildung 5.7 (g) zu sehen. Wie auch schon die Beispielspur aus Abbildung 5.6 (b), zeigt diese sehr starkes stufenweises Blinken auf der Sekunden-

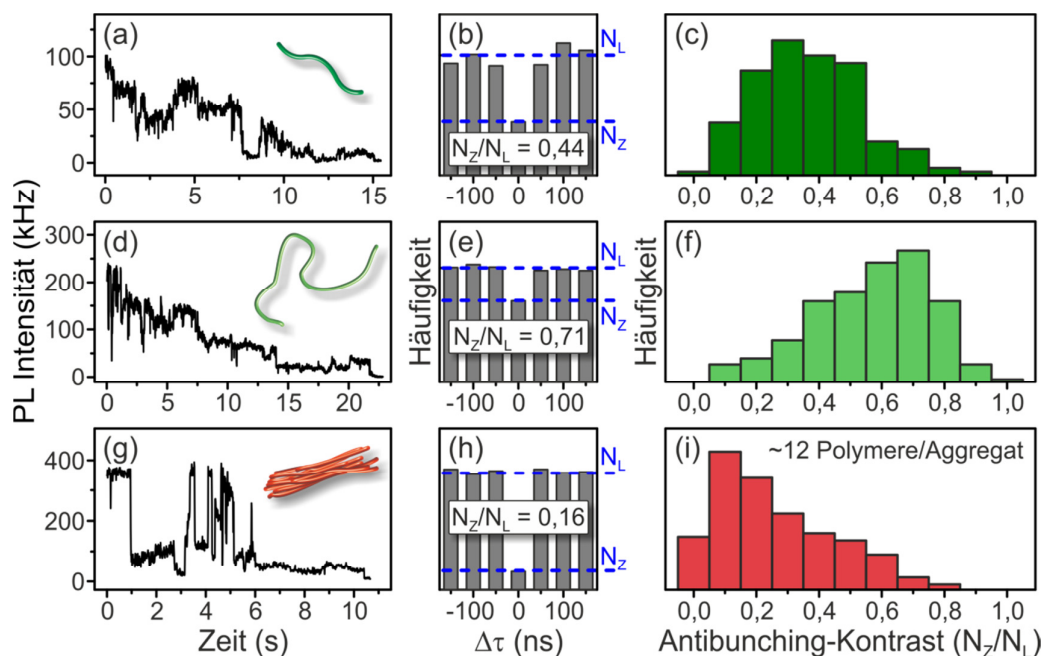


Abbildung 5.7: Photon-Antibunching einzelner Aggregate. Typische PL Intensitätsspuren von (a) einem kurzen PPEB-Molekül ($M_n = 4,0 \cdot 10^4$ g/mol), (d) einem langen PPEB-Molekül ($M_n = 2,1 \cdot 10^5$ g/mol) und (g) einem Aggregat, welches aus durchschnittlich ~ 12 Polymerketten ($M_n = 4,0 \cdot 10^4$ g/mol) besteht. (b), (e), (h) Die dazugehörigen Histogramme der Zeitunterschiede ($\Delta\tau$) zweier aufeinanderfolgender Fluoreszenzphotonen. Diese wurden bei einer Anregungsfrequenz des Lasers von 20 MHz gemessen, was einem Pulsabstand von 50 ns entspricht. Zusätzlich ist das Verhältnis des zentralen Balkens N_z (blaue Linie) zu den lateralen Balken N_L (blaue Linie) angegeben. Histogramme des Antibunching-Kontrasts (N_z/N_L) sind in (c), (f) und (i) für 160, 203 und 176 einzelne Polymere bzw. Aggregate zu sehen.

Zeitskala. Aus dem Histogramm der Zeitunterschiede ($\Delta\tau$) für diese Spur ergibt sich ein Verhältnis $N_z/N_L = 0,16$ (vgl. Abbildung 5.7 (h)). Die Wahrscheinlichkeit, zwei Photonen zur gleichen Zeit zu detektieren, beträgt daher lediglich 16 %. Das Histogramm über 176 Aggregate in Abbildung 5.7 (i) ist sehr stark zu niedrigen Werten des Antibunching-Kontrastes verschoben, im Vergleich zu den einzelnen kurzen PPEB-Molekülen mit einem Maximum der Verteilung bei $\sim 0,1$.

5.5 Dynamiken des Energietransfers

In Abbildung 5.7 (h) wurde der Antibunching-Kontrast für die komplette PL Intensitätsspur berechnet. Von Hofmann *et al.* ist jedoch bekannt, dass sich das Photon-Antibunching dynamisch über die Zeit verändern kann [165]. In Abbildung 5.8 (a) ist die Beispielspur aus Abbildung 5.7 (g) mit der dazugehörigen Fluoreszenzlebensdauer nochmals dargestellt. Es sind klar helle (orange hinterlegt) und dunkle (hellblau hinterlegt) Bereiche der PL Intensitätsspur bis zum Photobleichen bei $\sim 10,5$ s zu erkennen. Gleichzeitig wurde die zeitliche Entwicklung der Fluoreszenzlebensdauer τ_f in Form eines laufenden Mittelwerts über 500 ms in Abständen von 100 ms gemessen. Diese zeigt ein starkes Schwanken mit Werten zwischen $0,6 \text{ ns} < \tau_f < 4,3 \text{ ns}$. Außerdem korreliert τ_f stark mit der PL Intensität. In Abbildung 5.8 (b) – (e) sind die jeweiligen Histogramme der Zeitunterschiede ($\Delta\tau$) zweier aufeinanderfolgender Fluoreszenzphotonen für die zwei hellen (I und III) und die zwei dunklen (II und IV) Bereiche der Beispielspur zu sehen. Diese wurden bei einer Anregungsfrequenz des Lasers von 20 MHz gemessen, was einem Pulsabstand von 50 ns entspricht. Zusätzlich ist das Verhältnis des zentralen Balkens N_Z zu den lateralen Balken N_L angegeben. Für die hellen Bereiche der PL Intensitätsspur beträgt das Verhältnis $N_Z/N_L = 0,12$ (I) bzw. $N_Z/N_L = 0,15$ (III) und für die dunklen Bereiche $N_Z/N_L = 0,39$ bzw. $N_Z/N_L = 0,29$. Bei der Betrachtung der ganzen Spur ergibt sich ein Verhältnis $N_Z/N_L = 0,16$ (vgl. Abbildung 5.7 (h)).

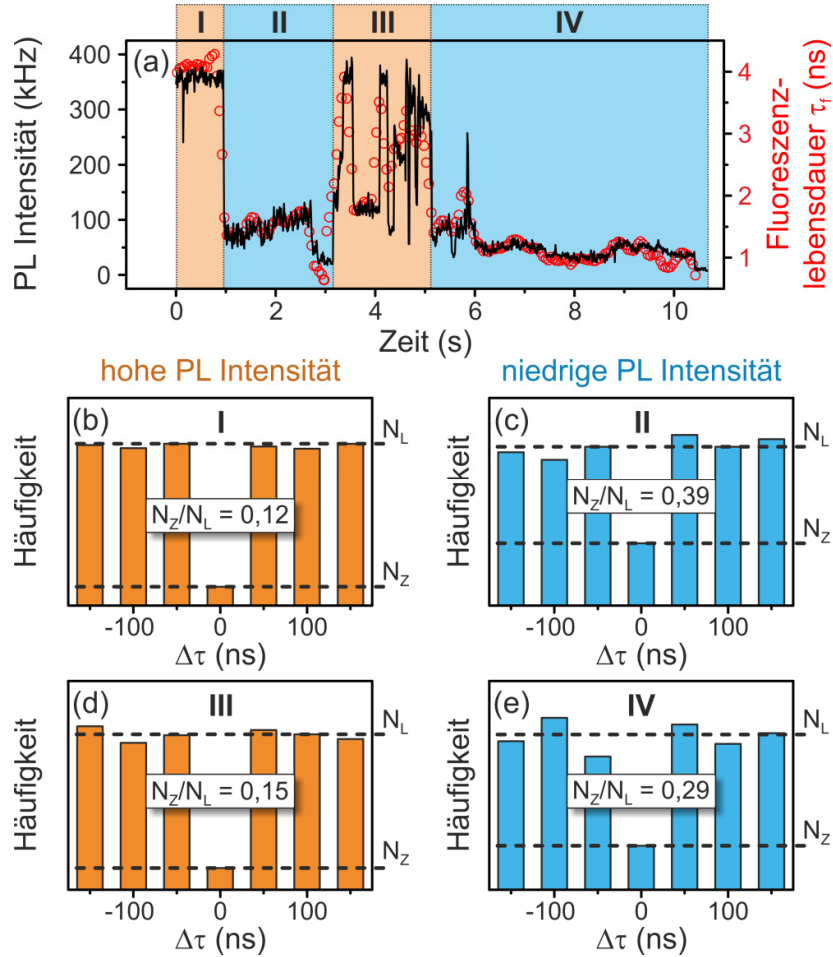


Abbildung 5.8: (a) PL Intensitätsspur eines Aggregates, welches aus durchschnittlich ~ 12 Polymerketten besteht. Die Intensitätsspur ist in zwei helle (I und III, orange) und zwei dunkle (II und IV, hellblau) Bereiche eingeteilt. Zusätzlich ist die zeitliche Entwicklung der Fluoreszenzlebensdauer τ_f in Form eines laufenden Mittelwerts dargestellt (rote Kreise). (b) – (e) Die dazugehörigen Histogramme der Zeitunterschiede ($\Delta\tau$) für die jeweiligen Bereiche. Zusätzlich ist das Verhältnis des zentralen Balkens N_z zu den lateralen Balken N_L angegeben.

5.6 Diskussion und Interpretation der Ergebnisse

In π -konjugierten Modellsystemen mit parallelen Chromophoren wurde bereits kohärente Kopplung in Form von H-Kopplung oder der Bildung eines Excimers nachgewiesen [151]. Dabei war die parallele Anordnung der Chromophore wichtig für die interchromophore Bindung. Speziell von der Vorarbeit von Bunz *et al.* ist bekannt, dass PPE-Moleküle bei paralleler Aneinanderreihung spektroskopische Signaturen wie eine Rotverschiebung des Emissionsspektrums und eine Verlängerung der Fluoreszenzlebensdauer zeigen [128].

Um kohärente Kopplung zwischen geordneten Polymerketten auf Einzelmolekülebene untersuchen zu können, war es das erste Ziel, geordnete Polymeraggregate in verschiedenen Größen kontrolliert herzustellen. Hierfür wurde das Verfahren der Lösungsmitteldampfbehandlung nach Kapitel 3.3 angewendet. Das Zustandekommen und die Größe der Aggregate beschreibt Gleichung (3.1). Die Konzentration der PPEB-Moleküle (C_p) vor der Dampfbehandlung wurde immer konstant gehalten ($\sim 10^{-11}$ mol/l). Variiert wurden der Anteil an Aceton und Chloroform des Lösungsmitteldampfs. Während Chloroform die PMMA-Matrix und das PPEB sehr gut löst, ist Aceton ein schlechtes Lösungsmittel für die PPEB-Moleküle. Je höher der Chloroformanteil im Lösungsmittelgemisch ist, desto mehr Polymere lösen sich. Das bedeutet, dass die Sättigungskonzentration C_∞ ansteigt – und somit auch der kritische Radius R_c . Genau dieses Resultat ist in den Messungen von Abbildung 5.2 zu sehen: die mittlere Aggregatgröße nimmt zu, die Anzahl der Aggregate nimmt ab. Außerdem ist zu beobachten, dass bei der Verwendung von reinem Chloroformdampf keine Aggregate geformt werden und Aggregate einer zuvor behandelten Probe aufgelöst werden können. In Gleichung (3.1) ist dies der Fall, wenn $C_p \rightarrow C_\infty$ und dadurch der kritische Radius $R_c \rightarrow \infty$. Diese Beobachtungen stimmen exakt mit den an MEH-PPV gefundenen Ergebnissen von Vogelsang *et al.* [38] überein und lassen sich mit der Theorie der Ostwald-Reifung [138] beschreiben.

Neben der kontrollierten Herstellung ist für die kohärente Kopplung zwischen den Polymerketten ein hoher Grad an Ordnung in den Aggregaten notwendig. Das heißt, dass die PPEB-Moleküle im Idealfall alle parallel zueinander angeordnet sein sollten. Um dies zu untersuchen, wurde die Morphologie einzelner Polymere und Aggregate untersucht. Dazu wurden PPEB-Moleküle verglichen, deren molare Masse sich um das ungefähr 5-fache unterscheiden, da die molare Masse die Morphologie von Polymerketten beeinflusst. Thiessen *et al.* haben bereits gezeigt, dass eine erhöhte Ord-

nung in P3HT-Ketten den intramolekularen Energietransfer effizienter macht [28]. Dass die Ordnung Auswirkung auf den Energietransfer hat, wurde aber auch bereits zuvor schon von Habuchi *et al.* an MEH-PPV [124] und Becker *et al.* an PPEB-Ketten [125] gezeigt. In Abbildung 5.3 (a) ist für die kurzen Polymerketten ($M_n = 4,0 \cdot 10^4$ g/mol) eine breite Verteilung der Modulationstiefe mit einem Durchschnittswert von $M = 0,46$ zu sehen. Dies impliziert ein gewisses Maß an Verbiegung, jedoch kein völlig ungeordnetes System [19]. Da die Polymerkette aus ~ 40 Wiederholeinheiten besteht, was einer Länge von ~ 100 nm entspricht, ist dies aufgrund der steifen Struktur von PPEB-Ketten (vgl. Kapitel 3.1.1) so zu erwarten. Eine skizzenhafte Darstellung einer möglichen Morphologie ist neben dem Histogramm in Abbildung 5.3 (a) zu sehen. Das lange PPEB-Molekül ($M_n = 2,1 \cdot 10^5$ g/mol) mit ~ 210 Wiederholeinheiten, also einer Länge von ~ 525 nm, zeigt einen niedrigeren Grad an Anisotropie. Der Durchschnittswert der Modulationstiefe beträgt hier nur noch $M = 0,32$. Auch dieses Resultat entspricht exakt den Erwartungen von Becker *et al.* an vergleichbaren Polymerketten [125]. Die Aggregate, die aus durchschnittlich zwölf kurzen Polymerketten bestehen, zeigen jedoch ein völlig anderes Verhalten: Das Histogramm der Modulationstiefe zeigt einen Durchschnittswert von $M = 0,73$, was auf eine gerade Struktur hindeutet. Da sich die durchschnittliche Modulationstiefe sogar im Vergleich zur einzelnen kurzen PPEB-Kette signifikant erhöht, ist davon auszugehen, dass sich durch die Aggregation aufgrund der Lösungsmitteldampfbehandlung die Polymerketten aneinander reihen. Dies kann als ein erster Schritt hin zur kristallinen Struktur von Volumenmaterial aus konjugierten Polymerketten betrachtet werden [128,166].

Für die Entstehung von Aggregaten mit hoher innerer Ordnung spricht auch der Vergleich von typischen Emissionsspektren und den dazugehörigen Fluoreszenzzerfallskurven eines einzelnen Polymers mit einem einzelnen Aggregat (vgl. Abbildung 5.4). Im Vergleich zum PPEB-Spektrum ist das Emissionsspektrum des Aggregats rotverschoben und der 0-0 Übergang ist stark unterdrückt. Gleichzeitig verbreitert sich beim Aggregatsspektrum die vibronische Struktur im Gegensatz zum Polymerspektrum und die Fluoreszenzlebensdauer erhöht sich durch die Aggregation um das 10-fache von 0,5 ns auf 5,3 ns. Die Veränderung all dieser spektroskopischen Parameter im Bezug zum isolierten PPEB-Molekül kann im Rahmen von kohärenter Kopplung in Form von H-Aggregation oder Excimerbildung der Polymerketten erklärt werden [51,53,158,159].

Die Stärke des Effekts ist sogar noch ausgeprägter als in den Dimer-Modellsystemen mit einem Abstand von $4,6 \text{ \AA}$. Jedoch bieten die Parameter lediglich die Möglichkeit

eine kohärente Kopplung zwischen den Polymerketten festzustellen. Ein berechnen der Stärke der Kopplung ist jedoch nicht möglich. Obwohl es Modelle zur exakten Bestimmung der Kopplungsstärke von Spano *et al.* [105] oder auch von Barford *et al.* [167] gibt, setzen diese eine perfekte Ordnung des Systems, wie die interchromophore Ausrichtung zueinander und einen einheitlichen Abstand, voraus. Dieser hohe Ordnungsgrad ist für große π -konjugierte Polymerketten sowie für Aggregate, die aus vielen dieser Polymerketten bestehen, jedoch nicht zu erwarten. Auch wurde bereits bei der Untersuchung der Dimer-Modellsysteme eine zeitliche Variation der spektroskopischen Parameter festgestellt, was eine Änderung der molekularen Konformation vermuten lässt.

Um den Einfluss der Aggregatgröße auf die Kopplungsstärke zu untersuchen, wurde die Fluoreszenzlebensdauer τ_f gegen den Rotanteil der Emission F_{rot} für mehrere fluoreszierende Punkte der Proben mit isolierten PPEB Molekülen und den Proben mit verschiedenen Aggregatgrößen aufgetragen (vgl. Abbildung 5.5). Es wurde bereits vermutet, dass die Probe mit der kleinsten durchschnittlichen Aggregatgröße (~ 12 Polymerketten pro Aggregat) aus nicht aggregierten Polymerketten (grün), schwach gebundenen Aggregaten (gelb) und stark gebundenen Aggregaten (rot) besteht. Dies ist als Skizze in Abbildung 5.5 (a) über den jeweiligen F_{rot} -Wert dargestellt. Die starke Korrelation bei höher werdender Fluoreszenzlebensdauer und Rotverschiebung des Emissionsspektrums deutet auf eine Zunahme der interchromophoren kohärenten Kopplung zwischen den Chromophoren in den Aggregaten hin. Deshalb wird eine schwache Bindung, aufgrund eines größeren Abstandes der aggregierten Polymerketten, als Zwischenzustand angenommen. Diese Population verschwindet in den Proben mit zunehmenden Aggregatgrößen. Gleichzeitig tritt eine Streuung der Fluoreszenzlebensdauern bei F_{rot} -Werten über 0,7 auf. Diese kann mithilfe von Energietransfer vom angeregten Zustand hin zu einem Quencher erklärt werden [18]. In Aggregaten ist die Wahrscheinlichkeit eines Fluoreszenzlöschers, wie beispielsweise einem Lochpolaron [18], größer als in einzelnen Polymerketten, da mehrere molekulare Einheiten an der Absorption beteiligt sind und langreichweitiger Energietransfer auftreten kann [168,169]. Dies ist auch der Grund, weshalb bei zunehmender Aggregatgröße im Gegensatz zu den Trimer-Modellsystemen keine Erhöhung der Kopplungsstärke zu beobachten ist.

Um diese Fluoreszenzlöschung weiter zu untersuchen, wurde die Fluoreszenzintensität der größten Aggregate als Funktion der Fluoreszenzlebensdauer betrachtet (vgl. Abbildung 5.6 (a)). Dabei ist eine starke Korrelation dieser beiden Parameter zu beobachten: Hohe Intensitäten und gleichzeitig hohe Fluoreszenzlebensdauern reprä-

sentieren ungequenchte Aggregate, niedrige Intensitäten und niedrige Fluoreszenzlebensdauern deuten auf ein gequenchtes Aggregat hin. Der Fall niedriger Intensitäten mit gleichzeitiger hoher Fluoreszenzlebensdauer ist hingegen nicht zu beobachten. Die betrachtete Population wird jedoch von einer Größenverteilung der Aggregate überlagert, da ~ 54 Polymerketten pro Aggregat nur die durchschnittliche Größe angibt. Daher wurden auch die Dynamiken der PL Intensität und der Fluoreszenzlebensdauer von einzelnen Aggregaten bei Laseranregung über mehrere Sekunden betrachtet (vgl. Abbildung 5.6 (b)). Die Verringerung der PL Intensität korreliert dabei direkt mit einem Abfall der Fluoreszenzlebensdauer. Der Rückgang der Fluoreszenzlebensdauer τ_f lässt sich nach Gleichung (2.1) mit einem Anstieg der nichtstrahlenden Rate k_{nr} erklären. Dies führt nach Gleichung (2.2) zur Reduktion der Fluoreszenz-Quantenausbeute QY . In der Beispielspur führt die Fluoreszenzlöschung zu einem Absinken der Intensität von $\sim 80\%$ gegenüber der Maximalintensität und korreliert direkt mit der Fluoreszenzlebensdauer. Gleichzeitig bleibt der F_{rot} -Wert konstant bei $\sim 0,8$. Dies bedeutet, dass sich das Spektrum, eine spektroskopische Observable für die kohärente Kopplung im Aggregat, bei dynamischer Fluoreszenzlöschung nicht ändert [169,170].

Die Korrelation zwischen der PL Intensität und der Fluoreszenzlebensdauer mit zunehmender Aggregatgröße lässt vermuten, dass die kurzen Fluoreszenzlebensdauern von $\tau_f \approx 0,5$ ns in PPE-Filmen [54], welche jedoch ein durch kohärente Kopplung induziertes Spektrum zeigten, durch photochemische Fluoreszenzlöschung entstehen [54,59]. Yen *et al.* haben gezeigt, dass diese Quencher die Fluoreszenzlebensdauern stark beeinflussen können [169]. Das beobachtete starke Blinken des Aggregats aus mehreren Polymerketten lässt zusätzlich auf langreichweitigen Energietransfer schließen [38], was auch zu effizienter Singulett-Singulett-Annihilation (vgl. Kapitel 2.3.2) mit anschließender Einzelphotonenemission führen kann [33]. Dass effizienter Energietransfer zur Emission einzelner Photonen führen kann, wurde von Steiner *et al.* an stark geordneten einzelnen P3HT-Ketten [126], von Kumar *et al.* an einzelnen Cyano substituierten PPV²⁸-Ketten [171] und von Hofkens *et al.* [33], Hübner *et al.* [172] und Fückel *et al.* [155] an bichromophoren Systemen gezeigt. Aber auch in synthetisch hergestellten und natürlichen Lichtsammelkomplexen wurde Einzelphotonenemission aufgrund von langreichweitigem Energietransfer beobachtet [31,173,174]. In dieser Arbeit soll dies nun das erste Mal in großen, aus mehreren Polymerketten bestehenden Aggregaten gezeigt werden. Dazu soll in diesen Systemen effizienter interchromophorer Energietransfer mithilfe von Photonenstatistik der

²⁸ Poly(*p*-phenylen-vinyl)

Fluoreszenz aufgelöst werden. Die Stärke des Photon-Antibunching als Funktion der Molekül- bzw. Aggregatgröße ist daher ein direktes Maß für die Stärke des Energietransfers im jeweiligen System.

Das Beispiel der einzelnen Polymerkette ($M_n = 4,0 \cdot 10^4$ g/mol) aus Abbildung 5.7 (a) zeigt ein N_Z/N_L -Verhältnis von $N_Z/N_L = 0,44$ (vgl. Abbildung 5.7 (b)). Der aus dem Signal-Rausch-Verhältnis berechnete Wert für zwei Emitter liegt bei $N_Z^*/N_L^* = 0,51$. Nach Gleichung (3.3) entspricht der gemessene Wert von $N_Z/N_L = 0,44$ ungefähr zwei ($N = 1,8$) unabhängig voneinander emittierenden Chromophoren. Dies stellt aber nur eine grobe Abschätzung dar, da der Wert über die komplette Aufnahmezeit von ~ 15 s berechnet ist. Es ist daher durchaus möglich, dass anfangs mehrere emittierende Chromophore in der Polymerkette existieren, sich aber durch sukzessives Photobleichen einzelner Chromophore auch die Anzahl der Emitter verringert. Diese Erklärung ist auch mit der abklingenden PL Intensität aus dem Beispiel von Abbildung 5.7 (a) konsistent. Die breite Verteilung der N_Z/N_L -Werte mit einem Mittelwert von $\sim 0,37$ für weitere 160 gemessene kurze Polymerketten (vgl. Abbildung 5.7 (c)) zeigt, dass meistens nur wenige Chromophore emittieren. Dies ist bei der Betrachtung der Morphologie (vgl. Abbildung 5.3 (a)) auch so zu erwarten, da die kurzen Polymerketten nur ein geringes Maß an Verbiegung zeigen, sodass sich das π -System über große Teile des Moleküls erstrecken kann [71]. Bei dem Beispiel der langen Polymerketten ($M_n = 2,1 \cdot 10^5$ g/mol) beträgt das N_Z/N_L -Verhältnis $N_Z/N_L = 0,71$ (vgl. Abbildung 5.7 (d), (e)). Dies bedeutet, dass mehrere Chromophore ($N = 3,4$) gleichzeitig emittieren, was aufgrund einer stärkeren Unordnung der Polymerkette (vgl. Abbildung 5.3 (b)) auch so zu erwarten ist. Die erhöhte Zahl an emittierenden Chromophoren spiegelt sich in der Verteilung der N_Z/N_L -Werte für 203 gemessene lange Polymerketten wider (vgl. Abbildung 5.7 (f)). Wesentlich überraschender ist das Ergebnis für die Aggregate, die aus durchschnittlich ~ 12 Polymerketten bestehen: Die Intensitätsspur zeigt ein N_Z/N_L -Verhältnis von $N_Z/N_L = 0,16$ (vgl. Abbildung 5.7 (g), (h)) – und somit starkes Photon-Antibunching. Dieser Wert weicht stark von dem für zwei Emitter erwarteten Wert von $N_Z^*/N_L^* = 0,50$ ab. Obwohl die Aggregate aus vielen Polymerketten bestehen, die jeweils für sich genommen kein Photon-Antibunching zeigen, können sie als Einzelphotonenquelle gesehen werden. Die Verteilung der N_Z/N_L -Werte von 176 Aggregaten ist sogar im Vergleich zu den kurzen Polymerketten noch zu niedrigeren Werten hin verschoben. Diese Zunahme des Photon-Antibunching von isolierten Polymerketten zu Aggregaten kann als Maß für eine Erhöhung des Energietransfers gesehen werden.

Hofmann *et al.* konnte bereits zeigen, dass sich das Photon-Antibunching dynamisch über die Zeit verändern kann [165]. Deshalb wurde die PL Intensitätsspur aus Abbildung 5.7 (g) in Bereiche mit hoher Intensität (I und III) und niedriger Intensität (II und IV) aufgeteilt (vgl. Abbildung 5.8 (a)). Für die hellen Bereiche beträgt das Verhältnis $N_Z/N_L = 0,12$ (I) bzw. $N_Z/N_L = 0,15$ (III) und für die dunklen Bereiche $N_Z/N_L = 0,39$ bzw. $N_Z/N_L = 0,29$. Hofmann *et al.* erklären dieses Verhalten anhand eines Beispiels einer Polymerkette mit drei unabhängigen Emitttern (vgl. Abbildung 5.9) [165]: Im ungequenchten Fall sind alle drei Emittter photoaktiv. Aufgrund von effizienten Energietransfers ist ein Emittter verantwortlich für 90 % der gesamten PL Intensität, die beiden anderen für jeweils nur 5 %. In diesem Fall würde die Polymerkette starkes Photon-Antibunching zeigen. Wäre in derselben Polymerkette der dominante Emittter gequencht, würde dies einen Rückgang der PL Intensität von 90 % bedeuten, wobei die beiden verbliebenen Emittter zu gleichen Teilen Photonen emittieren. Dieser Fall würde einen Antibunching-Kontrast der Polymerkette mit einem Wert von $N_Z/N_L = 0,50$ zur Folge haben. Dieses Beispiel lässt sich auf die PL Intensitätsspur von Abbildung 5.8 (a) übertragen. Außerdem ist ein starker Rückgang der Fluoreszenzlebensdauer im gequenchten Fall zu beobachten, was sich nach Hofmann

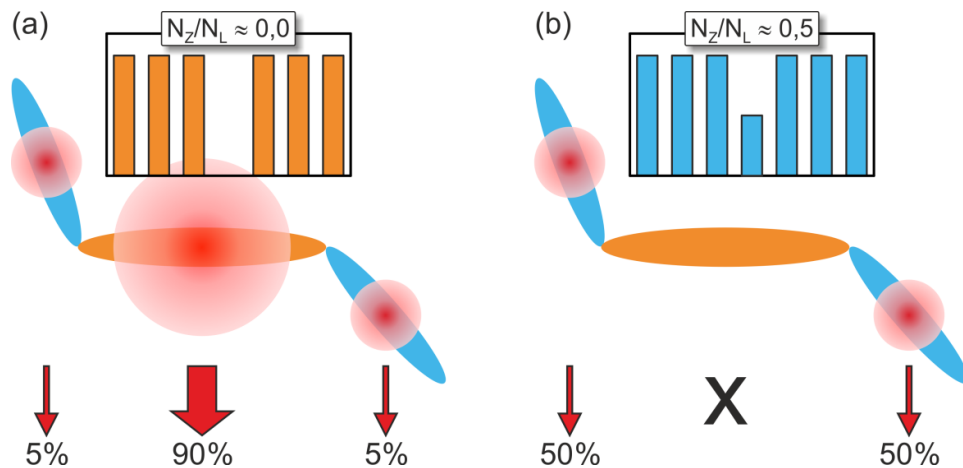


Abbildung 5.9: Schematische Darstellung einer Polymerkette mit drei unabhängigen Emitttern. Die Emission ist mit roten Pfeilen und roten Kreisen verdeutlicht. (a) Aufgrund von effizienten Energietransfers kann ein dominanter Emittter (orange) für 90 % der gesamten PL Intensität verantwortlich sein. Die Polymerkette würde in diesem Fall starkes Antibunching zeigen. (b) Wäre der dominante Emittter gequencht, würden die beiden verbleibenden Emittter (hellblau) die gesamte PL in gleichen Teilen emittieren. Dieser Fall würde ein Verhältnis von $N_Z/N_L \approx 0,5$ zur Folge haben. (Abbildung nach [165])

et al. auf den Einfluss von Ladungen zurückführen lässt [165].

Mithilfe der Lösungsmitteldampfbehandlung ist es möglich, gut geordnete Aggregate herzustellen. Dadurch kann aufgrund paralleler Anordnung kohärente Kopplung zwischen den einzelnen Polymerketten entstehen. Die spektroskopischen Hinweise auf die Kopplung sind die Rotverschiebung des Emissionsspektrums mit einer stark verbreiterten vibronischen Struktur, ein unterdrückter 0-0 Übergang im Vergleich zum isolierten PPEB-Molekül und gleichzeitig eine um das bis zu 10-fache erhöhte Fluoreszenzlebensdauer. Diese Beobachtungen lassen sich nach Kapitel 2.3.4 mit einer Abnahme des Übergangsdipolmoments erklären. Durch die kohärente Kopplung und das hohe Maß an Ordnung ist eine Erhöhung des Energietransfers in den Aggregaten zu beobachten. Der Energietransfer in Form von Singulett-Singulett-Annihilation führt dazu, dass Objekte, die aus vielen Polymerketten bestehen, einzelne Photonen emittieren. Mit zunehmender Aggregatgröße wird die Erzeugung von Quenchern immer wahrscheinlicher, wodurch zusätzliche Zerfallskanäle durch inkohärenten Energietransfer entstehen, die zu einer starken Abnahme der Fluoreszenzlebensdauer führen. In Abbildung 5.10 sind die Signaturen der kohärenten Kopplung und des inkohärenten Energietransfers anhand der Fluoreszenzlebensdauer und der Rotver-

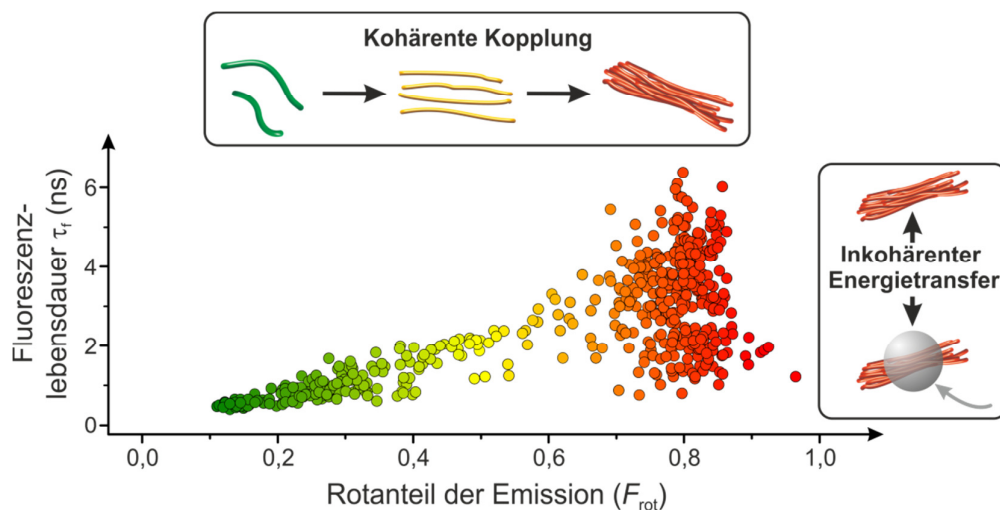


Abbildung 5.10: Die kohärente Kopplung in den Aggregaten führt zu einer Rotverschiebung des Emissionsspektrums und einer Zunahme der Fluoreszenzlebensdauer (vgl. Abbildung 5.5 (c)). Bei zunehmender Aggregatgröße (hier ~ 18 Polymerketten pro Aggregat) wird der inkohärente Energietransfer hin zu Fluoreszenzlöschern immer wahrscheinlicher, was wieder zu einer Abnahme der Fluoreszenzlebensdauer führt.

schiebung des Emissionsspektrums am Beispiel von Abbildung 5.5 (c) schematisch dargestellt. Der Energietransfer zu Quenchern ist wohl auch der Grund dafür, dass die langen Fluoreszenzlebensdauern der Aggregate in PPE-Filmen nicht beobachtet werden [54], obwohl sich die Emissionsspektren kaum unterscheiden (vgl. Abbildung 3.2 und Abbildung 5.4 (a)). Mit Einzelaggregatspektroskopie kann jedoch der mesoskopische Bereich zwischen einzelner Polymerkette und Polymerfilm zugänglich gemacht werden. So wurde in diesem Regime Einzelphotonenemission in Polymeraggregaten mit hoher molekularer Ordnung aufgedeckt. Mit dem Wissen über die spektroskopischen Signaturen der kohärenten Kopplung sind weitere aufschlussreiche Experimente mit Polymeraggregaten möglich. In einer noch nicht veröffentlichten Arbeit von Eder *et al.* [175] konnte gezeigt werden, dass durch die geeignete Wahl der Lösungsmittel während der Dampfbehandlung Aggregate aufgeschwollen, aber gleichzeitig die Diffusion im Polymerfilm unterdrückt werden kann. Durch das Aufschwellen sollte die Stärke der intermolekularen Kopplung in Form von H-Aggregation reduziert werden. Gleichzeitig wird dadurch die Untersuchung intramolekularer Kopplungseffekte wie der J-Kopplung in Polymeren zugänglich.

Die in Kapitel 5 präsentierten Ergebnisse haben gezeigt, dass Einzelaggregatspektroskopie eingesetzt werden kann, um die Herstellungsprozesse von Polymerfilmen und deren Einfluss auf die Morphologie *in situ* auf molekularer Ebene verfolgen zu können. Zusammen mit der Lösungsmitteldampfbehandlung kann damit die Aggregation von der einzelnen Polymerkette hin zum mesoskopischen Objekt verfolgt werden – und somit auch die morphologische und optoelektronische Entwicklung hin zum Polymerfilm.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit konnten wichtige Erkenntnisse über intra- und intermolekulare Wechselwirkungen in π -konjugierten Modellsystemen und Polymeraggregaten mithilfe der Methode der Einzelmolekül- bzw. Einzelaggregatspektroskopie gewonnen werden.

Im ersten Schritt konnte gezeigt werden, dass sich die von der Arbeitsgruppe um Prof. Dr. S. Höger synthetisierten π -konjugierten Modellsysteme dazu eignen, Förster-Resonanzenergietransfer sowie kohärente Kopplung zwischen identischen Chromophoren zu untersuchen. Diese Intramolekularisierung von intermolekularen spektroskopischen Eigenschaften ist notwendig, da die im weiteren Verlauf der Arbeit untersuchten Energietransfer- und Kopplungsmechanismen aufgrund der Überlagerung durch andere Effekte in Polymerketten und Polymerfilmen unzugänglich sind.

Dimere, in denen die beiden Oligomere entweder parallel oder im beliebigen Winkel zueinander stehen, wurden dazu verwendet, um inkohärenten Energietransfer in Form von FRET zu untersuchen. Messungen der Emission auf Einzelmolekülebene zeigten auf kurzen Zeitskalen (Millisekunden) feste Donor- und Akzeptoreigenschaften und auf langen Zeitskalen (Sekunden) ein reversibles Umschalten des Energietransfers zwischen den beiden Oligomeren. In Polymerfilmen fördert der Energietransfer die Migration der Anregungsenergie zu Fluoreszenzlöschern. Das Auftreten und die Dynamik solcher Energietransferwege sind daher entscheidend für das Verständnis von makroskopischen Polymerfilmen.

Weitere wichtige Prozesse zur Beschreibung der Photophysik von Polymerfilmen sind die inter- oder intramolekulare kohärente Kopplung zwischen Chromophoren – aufgrund von H- und J-Aggregation oder ausgelöst durch die Bildung eines Excimers. Dabei ist der Energieaustausch sehr stark von Abstand, Anzahl und Länge benachbarter Chromophore abhängig. Ebenso sollte dieser sehr sensitiv auf leichte Abstandsänderungen und der genauen Position der Exzitonen auf dem Chromophor sein. Es konnte gezeigt werden, dass Signaturen von interchromophorer Wechselwirkung im angeregten Zustand wie die Rotverschiebung des Emissionsspektrums, die Verbreiterung der vibronischen Struktur und die Erhöhung der Fluoreszenzlebensdauer miteinander korrelieren, wenn der Abstand zwischen den Chromophoren ge-

ringer wird. Gleichzeitig streuen diese Werte beim Vergleich der einzelnen Moleküle zueinander, was auf Heterogenität in der Kopplungsstärke hindeutet. Mithilfe eines Trimer-Modellsystems konnte gezeigt werden, dass die Kopplungsstärke mit steigender Anzahl der koppelnden Chromophore zunimmt. Dieses Ergebnis konnte mit einer Simulation bestätigt werden. Darüber hinaus variieren die spektroskopischen Parameter der kohärenten Kopplung mit der Zeit und zeigen eine intrinsische Dynamik in der Kopplungsstärke innerhalb eines einzelnen Dimers. Diese Art und Dynamik der interchromophoren Kopplung muss bei der Betrachtung der Migration von Anregungsenergie in optoelektronischen Systemen berücksichtigt werden – und trägt daher zum allgemeinen Verständnis des Energietransfers bei.

Im letzten Teil der Arbeit wurden mit Lösungsmitteldampfbehandlung hergestellte Aggregate betrachtet, die aus mehreren π -konjugierten Polymeren bestehen. Damit konnten ein langreichweitiger Energietransfer und die kohärente Kopplung einer großen Anzahl von Chromophoren untersucht werden, was bei der Betrachtung von Dimer- bzw. Trimer-Modellsystemen nicht möglich gewesen wäre. Dabei zeigte sich einerseits, dass große Objekte wie die hergestellten Aggregate aufgrund von effizientem Transfer der Anregungsenergie wie Einzelphotonenemitter verhalten. Gleichzeitig ist die Helligkeit durch den im Vergleich zur einzelnen Polymerkette vergrößerten Absorptionsquerschnitt erhöht. In den Aggregaten konnten die kohärente Kopplung und der inkohärente Energietransfer getrennt voneinander betrachtet werden. Die kohärente Kopplung zeigte sich durch eine bis zu 10-fache Erhöhung der Fluoreszenzlebensdauer, eine Verbreiterung der vibronischen Struktur und eine Rotverschiebung des Emissionsspektrums im Vergleich zu einzelnen Polymerketten. Bei zunehmender Aggregatgröße wird das Exzitonen-Quenching aufgrund des inkohärenten Energietransfers immer signifikanter, was zu einem starken Blinkverhalten in der Emission und zu Schwankungen in der Fluoreszenzlebensdauer führt. Mit dem vorgestellten mesoskopischen Ansatz konnten demnach erfolgreich Wechselwirkungen identifiziert werden, die in Polymerfilmen durch Unordnung verdeckt und daher unzugänglich sind.

Die kohärente Kopplung ist abhängig von Abstand, Anzahl und Länge der koppelnden Chromophore. Der Einfluss des Abstandes und der Anzahl wurde im Rahmen dieser Arbeit bereits untersucht. Zukünftige Experimente an bereits synthetisierten Dimer-Modellsystemen mit längeren Oligomeren könnten klären, wie die Länge der Chromophore die Kopplungsstärke beeinflusst. Quantenchemische Berechnungen haben bereits gezeigt, dass eine Erhöhung der Konjugationslänge die Kopplungsstärke reduziert [48,176-178]. Außerdem könnte der erhöhte Grad an Flexibilität die Hete-

rogenität und die Dynamiken der Kopplung beeinflussen. Zusätzliche Messungen bei tiefen Temperaturen können weitere Aufschlüsse bezüglich des Emissionsverhaltens bei H-Kopplung geben. Der 0-0 Übergang in perfekt geordneten H-Aggregaten ist nur aufgrund von Phononenkopplung möglich [106]. Durch nicht perfekt zueinander ausgerichtete Dipole, ist der 0-0 Übergang nach Spano *et al.* auch bei tiefen Temperaturen theoretisch möglich [105,106].

Ein fundamentales Verständnis sämtlicher Zusammenhänge zwischen Morphologie und den spektroskopischen sowie den elektronischen Eigenschaften von konjugierten Polymeren sollte es in Zukunft möglich machen, eine so weitreichende Kontrolle bei der Herstellung optoelektronischer Bauteile aus diesen Materialien zu erlangen, dass deren Eigenschaften nach Belieben manipuliert werden können.

Literaturverzeichnis

- [1] C. Wu, S. V. Malinin, S. Tretiak, V. Y. Chernyak, *Exciton scattering and localization in branched dendrimeric structures*, Nat. Phys. **2**, 631 (2006).
- [2] O. R. Tozer, W. Barford, *Exciton dynamics in disordered poly(p-phenylenevinylene). 1. Ultrafast interconversion and dynamical localization*, J. Phys. Chem. A **116**, 10310 (2012).
- [3] G. D. Scholes, G. Rumbles, *Excitons in nanoscale systems*, Nat. Mater. **5**, 683 (2006).
- [4] M. Kasha, *Energy transfer mechanisms and the molecular exciton model for molecular aggregates*, Radiat. Res. **20**, 55 (1963).
- [5] F. C. Spano, C. Silva, *H- and j-aggregate behavior in polymeric semiconductors*, Annu. Rev. Phys. Chem. **65**, 477 (2014).
- [6] F. Laquai, Y. S. Park, J. J. Kim, T. Basché, *Excitation energy transfer in organic materials: From fundamentals to optoelectronic devices*, Macromol. Rapid Commun. **30**, 1203 (2009).
- [7] S. M. Menke, R. J. Holmes, *Exciton diffusion in organic photovoltaic cells*, Energy Environ. Sci. **7**, 499 (2014).
- [8] O. V. Mikhnenko, P. W. M. Blom, T.-Q. Nguyen, *Exciton diffusion in organic semiconductors*, Energy Environ. Sci. **8**, 1867 (2015).
- [9] H. L. Wang, A. G. MacDiarmid, Y. Z. Wang, D. D. Gebler, A. J. Epstein, *Application of polyaniline (emeraldine base, eb) in polymer light-emitting devices*, Synth. Met. **78**, 33 (1996).
- [10] R. H. Friend *et al.*, *Electroluminescence in conjugated polymers*, Nature **397**, 121 (1999).
- [11] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, *Plastic solar cells*, Adv. Funct. Mater. **11**, 15 (2001).
- [12] M. Granström, K. Petritsch, A. C. Arias, A. Lux, M. R. Andersson, R. H. Friend, *Laminated fabrication of polymeric photovoltaic diodes*, Nature **395**, 257 (1998).
- [13] H. Imada, K. Miwa, M. Imai-Imada, S. Kawahara, K. Kimura, Y. Kim, *Real-space investigation of energy transfer in heterogeneous molecular dimers*, Nature **538**, 364 (2016).

- [14] Y. Zhang *et al.*, *Visualizing coherent intermolecular dipole–dipole coupling in real space*, *Nature* **531**, 623 (2016).
- [15] W. E. Moerner, M. Orrit, *Illuminating single molecules in condensed matter*, *Science* **283**, 1670 (1999).
- [16] D. A. Vanden Bout, W. T. Yip, D. H. Hu, D. K. Fu, T. M. Swager, P. F. Barbara, *Discrete intensity jumps and intramolecular electronic energy transfer in the spectroscopy of single conjugated polymer molecules*, *Science* **277**, 1074 (1997).
- [17] J. Vogelsang, J. M. Lupton, *Solvent vapor annealing of single conjugated polymer chains: Building organic optoelectronic materials from the bottom up*, *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 1503 (2012).
- [18] J. Yu, D. Hu, P. F. Barbara, *Unmasking electronic energy transfer of conjugated polymers by suppression of o(2) quenching*, *Science* **289**, 1327 (2000).
- [19] D. H. Hu, J. Yu, K. Wong, B. Bagchi, P. J. Rossky, P. F. Barbara, *Collapse of stiff conjugated polymers with chemical defects into ordered, cylindrical conformations*, *Nature* **405**, 1030 (2000).
- [20] B. Muls, H. Uji-i, S. Melnikov, A. Moussa, W. Verheijen, J. P. Soumilion, J. Josemon, K. Müllen, J. Hofkens, *Direct measurement of the end-to-end distance of individual polyfluorene polymer chains*, *ChemPhysChem.* **6**, 2286 (2005).
- [21] D. Wöll, E. Braeken, A. Deres, F. C. De Schryver, H. Uji-i, J. Hofkens, *Polymers and single molecule fluorescence spectroscopy, what can we learn?*, *Chem. Soc. Rev.* **38**, 313 (2009).
- [22] T. Adachi, J. Brazard, P. Chokshi, J. C. Bolinger, V. Ganesan, P. F. Barbara, *Highly ordered single conjugated polymer chain rod morphologies*, *J. Phys. Chem. C* **114**, 20896 (2010).
- [23] J. M. Lupton, *Single-molecule spectroscopy for plastic electronics: Materials analysis from the bottom-up*, *Adv. Mater.* **22**, 1689 (2010).
- [24] P. F. Barbara, A. J. Gesquiere, S. J. Park, Y. J. Lee, *Single-molecule spectroscopy of conjugated polymers*, *Acc. Chem. Res.* **38**, 602 (2005).
- [25] G. Rossi, R. R. Chance, R. Silbey, *Conformational disorder in conjugated polymers*, *J. Chem. Phys.* **90**, 7594 (1989).
- [26] J. M. Lupton, *Chromophores in conjugated polymers—all straight?*, *ChemPhysChem* **13**, 901 (2012).

- [27] P. Wilhelm, J. Vogelsang, G. Poluektov, N. Schönfelder, T. J. Keller, S.-S. Jester, S. Höger, J. M. Lupton, *Molecular polygons probe the role of intramolecular strain in the photophysics of π -conjugated chromophores*, Angew. Chem. **56**, 1234 (2017).
- [28] A. Thiessen, J. Vogelsang, T. Adachi, F. Steiner, D. Vanden Bout, J. M. Lupton, *Unraveling the chromophoric disorder of poly(3-hexylthiophene)*, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. **110**, E3550 (2013).
- [29] F. P. Diehl, C. Roos, A. Duymaz, B. Lunkenheimer, A. Köhn, T. Basché, *Emergence of coherence through variation of intermolecular distances in a series of molecular dimers*, J. Phys. Chem. Lett. **5**, 262 (2014).
- [30] A. Issac, R. Hildner, C. Hippus, F. Würthner, J. Köhler, *Stepwise decrease of fluorescence versus sequential photobleaching in a single multichromophoric system*, ACS Nano **8**, 1708 (2014).
- [31] J. E. Lee *et al.*, *Structure-property relationship of perylene bisimide macrocycles probed by atomic force microscopy and single-molecule fluorescence spectroscopy*, ACS Nano **7**, 5064 (2013).
- [32] J. K. Sprafke *et al.*, *Belt-shaped π -systems: Relating geometry to electronic structure in a six-porphyrin nanoring*, J. Am. Chem. Soc. **133**, 17262 (2011).
- [33] J. Hofkens *et al.*, *Revealing competitive förster-type resonance energy-transfer pathways in single bichromophoric molecules*, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. **100**, 13146 (2003).
- [34] T. Förster, *Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszenz*, Ann. Phys. (Berlin) **437**, 55 (1948).
- [35] O. Mirzov, R. Bloem, P. R. Hania, D. Thomsson, H. Z. Lin, I. G. Scheblykin, *Polarization portraits of single multichromophoric systems: Visualizing conformation and energy transfer*, Small **5**, 1877 (2009).
- [36] M. C. Traub, G. Lakhwani, J. C. Bolinger, D. Vanden Bout, P. F. Barbara, *Electronic energy transfer in highly aligned meh-ppv single chains*, J. Phys. Chem. B **115**, 9941 (2011).
- [37] J. C. Bolinger, M. C. Traub, T. Adachi, P. F. Barbara, *Ultralong-range polaron-induced quenching of excitons in isolated conjugated polymers*, Science **331**, 565 (2011).
- [38] J. Vogelsang, T. Adachi, J. Brazard, D. A. V. Bout, P. F. Barbara, *Self-assembly of highly ordered conjugated polymer aggregates with long-range energy transfer*, Nat. Mater. **10**, 942 (2011).

- [39] J. Hofkens, M. Maus, T. Gensch, T. Vosch, M. Cotlet, F. Köhn, A. Herrmann, K. Müllen, F. De Schryver, *Probing photophysical processes in individual multichromophoric dendrimers by single-molecule spectroscopy*, J. Am. Chem. Soc. **122**, 9278 (2000).
- [40] C. Flors *et al.*, *Energy and electron transfer in ethynylene bridged perylene diimide multichromophores*, J. Phys. Chem. C **111**, 4861 (2007).
- [41] K. A. Kistler, C. M. Pochas, H. Yamagata, S. Matsika, F. C. Spano, *Absorption, circular dichroism, and photoluminescence in perylene diimide bichromophores: Polarization-dependent h- and j-aggregate behavior*, J. Phys. Chem. B **116**, 77 (2012).
- [42] H. Langhals, *Control of the interactions in multichromophores: Novel concepts. Perylene bis-imides as components for larger functional units*, Helv. Chim. Acta **88**, 1309 (2005).
- [43] B. Walker, H. Port, H. C. Wolf, *The 2-step excimer formation in perylene crystals*, Chem Phys **92**, 177 (1985).
- [44] H. Yoo, J. Yang, A. Yousef, M. R. Wasielewski, D. Kim, *Excimer formation dynamics of intramolecular pi-stacked perylenediimides probed by single-molecule fluorescence spectroscopy*, J. Am. Chem. Soc. **132**, 3939 (2010).
- [45] T. Vosch *et al.*, *Probing förster type energy pathways in a first generation rigid dendrimer bearing two perylene imide chromophores*, J. Phys. Chem. A **107**, 6920 (2003).
- [46] D. M. DeLongchamp, R. J. Kline, E. K. Lin, D. A. Fischer, L. J. Richter, L. A. Lucas, M. Heeney, I. McCulloch, J. E. Northrup, *High carrier mobility polythiophene thin films: Structure determination by experiment and theory*, Adv. Mater. **19**, 833 (2007).
- [47] B. J. Schwartz, *Conjugated polymers as molecular materials: How chain conformation and film morphology influence energy transfer and interchain interactions*, Annu. Rev. Phys. Chem. **54**, 141 (2003).
- [48] J. Clark, C. Silva, R. H. Friend, F. C. Spano, *Role of intermolecular coupling in the photophysics of disordered organic semiconductors: Aggregate emission in regioregular polythiophene*, Phys. Rev. Lett. **98**, 206406 (2007).
- [49] A. T. Haedler, K. Kreger, A. Issac, B. Wittmann, M. Kivala, N. Hammer, J. Köhler, H.-W. Schmidt, R. Hildner, *Long-range energy transport in single supramolecular nanofibres at room temperature*, Nature **523**, 196 (2015).
- [50] G. Chen, H. Sasabe, W. Lu, X.-F. Wang, J. Kido, Z. Hong, Y. Yang, *J-aggregation of a squaraine dye and its application in organic photovoltaic cells*, J. Mater. Chem. C **1**, 6547 (2013).

- [51] S. A. Jenekhe, J. A. Osaheni, *Excimers and exciplexes of conjugated polymers*, Science **265**, 765 (1994).
- [52] N. T. Harrison, D. R. Baigent, I. D. W. Samuel, R. H. Friend, A. C. Grimsdale, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Site-selective fluorescence studies of poly(p-phenylene vinylene) and its derivatives*, Phys. Rev. B **53**, 15815 (1996).
- [53] S. P. Jagtap, S. Mukhopadhyay, V. Coropceanu, G. L. Brizius, J.-L. Brédas, D. M. Collard, *Closely stacked oligo(phenylene ethynylene)s: Effect of π -stacking on the electronic properties of conjugated chromophores*, J. Am. Chem. Soc. **134**, 7176 (2012).
- [54] J. Kim, T. M. Swager, *Control of conformational and interpolymer effects in conjugated polymers*, Nature **411**, 1030 (2001).
- [55] H. Yamagata, C. M. Pochas, F. C. Spano, *Designing j- and h-aggregates through wave function overlap engineering: Applications to poly(3-hexylthiophene)*, J. Phys. Chem. B **116**, 14494 (2012).
- [56] D. Chaudhuri, D. B. Li, Y. K. Che, E. Shafran, J. M. Gerton, L. Zang, J. M. Lupton, *Enhancing long-range exciton guiding in molecular nanowires by h-aggregation lifetime engineering*, Nano Lett. **11**, 488 (2011).
- [57] C. Hettich, C. Schmitt, J. Zitzmann, S. Kühn, I. Gerhardt, V. Sandoghdar, *Nanometer resolution and coherent optical dipole coupling of two individual molecules*, Science **298**, 385 (2002).
- [58] R. S. Knox, *Spectral effects of exciton splitting in statistical pairs*, J. Phys. Chem. **98**, 7270 (1994).
- [59] M. Yan, L. J. Rothberg, E. W. Kwock, T. M. Miller, *Interchain excitations in conjugated polymers*, Phys. Rev. Lett. **75**, 1992 (1995).
- [60] S. Tretiak, W. M. Zhang, V. Chernyak, S. Mukamel, *Excitonic couplings and electronic coherence in bridged naphthalene dimers*, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. **96**, 13003 (1999).
- [61] I. D. W. Samuel, G. Rumbles, C. J. Collison, *Efficient interchain photoluminescence in a high-electron-affinity conjugated polymer*, Phys. Rev. B **52**, 11573 (1995).
- [62] D. Beljonne *et al.*, *Interchain vs. Intrachain energy transfer in acceptor-capped conjugated polymers*, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. **99**, 10982 (2002).
- [63] U. Scherf, E. J. W. List, *Semiconducting polyfluorenes - towards reliable structure-property relationships*, Adv. Mater. **14**, 477 (2002).

- [64] J. M. Lupton, M. R. Craig, E. W. Meijer, *On-chain defect emission in electroluminescent polyfluorenes*, Appl. Phys. Lett. **80**, 4489 (2002).
- [65] N. J. Hestand, F. C. Spano, *The effect of chain bending on the photophysical properties of conjugated polymers*, J. Phys. Chem. B **118**, 8352 (2014).
- [66] F. Schindler, J. M. Lupton, J. Feldmann, U. Scherf, *A universal picture of chromophores in pi-conjugated polymers derived from single-molecule spectroscopy*, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. **101**, 14695 (2004).
- [67] A. V. Aggarwal *et al.*, *Fluctuating exciton localization in giant pi-conjugated spoked-wheel macrocycles*, Nat. Chem. **5**, 964 (2013).
- [68] S. M. Menke, R. J. Holmes, *Exciton diffusion in organic photovoltaic cells*, Energy Environ. Sci. **7**, 499 (2014).
- [69] J. D. A. Lin *et al.*, *Systematic study of exciton diffusion length in organic semiconductors by six experimental methods*, Mater. Horiz. **1**, 280 (2014).
- [70] M. Sauer, J. Hofkens, J. Enderlein, *Handbook of fluorescence spectroscopy and imaging* (WILEY-VCH, Weinheim, 2011).
- [71] H. Bässler, B. Schweitzer, *Site-selective fluorescence spectroscopy of conjugated polymers and oligomers*, Acc. Chem. Res. **32**, 173 (1999).
- [72] H. C. Wolf, H. Haken, *Molekülphysik und quantenchemie* (Springer-Verlag, Berlin, 2006), Vol. 5.
- [73] M. Pope, C. E. Swenberg, *Electronic processes in organic crystals* (Oxford University Press, Oxford, 1999), 2 edn.
- [74] M. Röhlfing, S. G. Louie, *Optical excitations in conjugated polymers*, Phys. Rev. Lett. **82**, 1959 (1999).
- [75] J. M. Lupton, A. Pogantsch, T. Piok, E. J. List, S. Patil, U. Scherf, *Intrinsic room-temperature electrophosphorescence from a pi-conjugated polymer*, Phys. Rev. Lett. **89**, 167401 (2002).
- [76] W. Ratzke *et al.*, *Effect of conjugation pathway in metal-free room-temperature dual singlet triplet emitters for organic light-emitting diodes*, J. Phys. Chem. Lett. **7**, 4802 (2016).
- [77] M. Schwoerer, H. C. Wolf, *Organic molecular solids* (WILEY-VCH, Weinheim, 2007).
- [78] J. G. Müller, J. M. Lupton, J. Feldmann, U. Lemmer, U. Scherf, *Ultrafast intramolecular energy transfer in single conjugated polymer chains probed by polarized single chromophore spectroscopy*, Appl. Phys. Lett. **84**, 1183 (2004).

- [79] K. Becker, J. M. Lupton, *Efficient light harvesting in dye-endcapped conjugated polymers probed by single molecule spectroscopy*, J. Am. Chem. Soc. **128**, 6468 (2006).
- [80] J. M. Lupton, *On-chain defect emission in conjugated polymers - comment on 'exciton dissociation dynamics in a conjugated polymer containing aggregate states' - [a. Haugeneder, u. Lemmer, u. Scherf, chem. Phys. Lett. 351 (2002) 354]*, Chem. Phys. Lett. **365**, 366 (2002).
- [81] E. Da Como, E. Scheler, P. Strohriegel, J. M. Lupton, J. Feldmann, *Single molecule spectroscopy of oligofluorenes: How molecular length influences polymorphism*, Appl. Phys. A **95**, 61 (2009).
- [82] S. Onda, H. Kobayashi, T. Hatano, S. Furumaki, S. Habuchi, M. Vacha, *Complete suppression of blinking and reduced photobleaching in single mehpv chains in solution*, J. Phys. Chem. Lett. **2**, 2827 (2011).
- [83] F. Dubin, R. Melet, T. Barisien, R. Grousseau, L. Legrand, M. Schott, V. Voliotis, *Macroscopic coherence of a single exciton state in an organic quantum wire*, Nat. Phys. **2**, 32 (2006).
- [84] E. Collini, G. D. Scholes, *Coherent intrachain energy migration in a conjugated polymer at room temperature*, Science **323**, 369 (2009).
- [85] J. G. Müller, U. Lemmer, G. Raschke, M. Anni, U. Scherf, J. M. Lupton, J. Feldmann, *Linewidth-limited energy transfer in single conjugated polymer molecules*, Phys. Rev. Lett. **91**, 267403 (2003).
- [86] G. D. Scholes, *Long-range resonance energy transfer in molecular systems*, Annu. Rev. Phys. Chem. **54**, 57 (2003).
- [87] D. Beljonne, G. Pourtois, Z. Shuai, E. Hennebicq, G. D. Scholes, J. L. Brédas, *Energy transfer in π -conjugated polymers: Interchain vs. Intrachain processes in polyindenofluorene*, Synth. Met. **137**, 1369 (2003).
- [88] K. F. Wong, B. Bagchi, P. J. Rossky, *Distance and orientation dependence of excitation transfer rates in conjugated systems: Beyond the förster theory*, J. Phys. Chem. A **108**, 5752 (2004).
- [89] E. Hennebicq *et al.*, *Exciton migration in rigid-rod conjugated polymers: An improved förster model*, J. Am. Chem. Soc. **127**, 4744 (2005).
- [90] L. Stryer, *Fluorescence energy transfer as a spectroscopic ruler*, Annu. Rev. Biochem. **47**, 819 (1978).
- [91] M. Rao, S. Mayor, *Use of forster's resonance energy transfer microscopy to study lipid rafts*, Biochim. Biophys. Acta **1746**, 221 (2005).

- [92] J. R. Silvius, *Fluorescence energy transfer reveals microdomain formation at physiological temperatures in lipid mixtures modeling the outer leaflet of the plasma membrane*, Biophys. J. **85**, 1034 (2003).
- [93] F. T. S. Chan, C. F. Kaminski, G. S. Kaminski Schierle, *Homofret fluorescence anisotropy imaging as a tool to study molecular self-assembly in live cells*, ChemPhysChem **12**, 500 (2011).
- [94] D. L. Dexter, *A theory of sensitized luminescence in solids*, J. Chem. Phys. **21**, 836 (1953).
- [95] S. H. Lin, W. Z. Xiao, W. Dietz, *Generalized förster-dexter theory of photoinduced intramolecular energy transfer*, Phys. Rev. E **47**, 3698 (1993).
- [96] R. S. Rowland, R. Taylor, *Intermolecular nonbonded contact distances in organic crystal structures: Comparison with distances expected from van der waals radii*, J. Phys. Chem. **100**, 7384 (1996).
- [97] J.-L. Brédas, E. H. Sargent, G. D. Scholes, *Photovoltaic concepts inspired by coherence effects in photosynthetic systems*, Nat. Mater. **16**, 35 (2017).
- [98] A. Chenu, G. D. Scholes, *Coherence in energy transfer and photosynthesis*, Annu. Rev. Phys. Chem. **66**, 69 (2015).
- [99] P. B. Walczak, A. Eisfeld, J. S. Briggs, *Exchange narrowing of the j band of molecular dye aggregates*, J. Chem. Phys. **128**, 044505 (2008).
- [100] M. Kasha, H. R. Rawls, M. Ashraf El-Bayoumi, *The exciton model in molecular spectroscopy*, Pure Appl. Chem. **11**, 371 (1965).
- [101] A. S. Davydov, *Theory of molecular excitons*, Phys. Usp. **82**, 393 (1964).
- [102] U. Rösch, S. Yao, R. Wortmann, F. Würthner, *Fluorescent h-aggregates of merocyanine dyes*, Angew. Chem. Int. Ed. **45**, 7026 (2006).
- [103] F. C. Spano, *The spectral signatures of frenkel polarons in h- and j-aggregates*, Acc. Chem. Res. **43**, 429 (2010).
- [104] F. C. Spano, *Modeling disorder in polymer aggregates: The optical spectroscopy of regioregular poly(3-hexylthiophene) thin films*, J. Chem. Phys. **122**, 15, 234701 (2005).
- [105] F. C. Spano, J. Clark, C. Silva, R. H. Friend, *Determining exciton coherence from the photoluminescence spectral line shape in poly(3-hexylthiophene) thin films*, J. Chem. Phys. **130**, 074904 (2009).
- [106] F. C. Spano, *Temperature dependent exciton emission from herringbone aggregates of conjugated oligomers*, J. Chem. Phys. **120**, 7643 (2004).

- [107] S. C. J. Meskers, R. A. J. Janssen, J. E. M. Haverkort, J. H. Wolter, *Relaxation of photo-excitations in films of oligo- and poly-(para-phenylene vinylene) derivatives*, Chem Phys **260**, 415 (2000).
- [108] F. C. Spano, *Excitons in conjugated oligomer aggregates, films, and crystals*, Annu. Rev. Phys. Chem. **57**, 217 (2006).
- [109] F. C. Spano, *Modeling disorder in polymer aggregates: The optical spectroscopy of regioregular poly(3-hexylthiophene) thin films*, J. Chem. Phys. **122**, 234701 (2005).
- [110] E. E. Jelley, *Spectral absorption and fluorescence of dyes in the molecular state*, Nature **138**, 1009 (1936).
- [111] G. Scheibe, *Über die veränderlichkeit der absorptionsspektren in lösungen und die nebenvalenzen als ihre ursache*, Angew. Chem. **50**, 212 (1937).
- [112] D. M. Eisele, J. Knoester, S. Kirstein, J. P. Rabe, D. A. Vanden Bout, *Uniform exciton fluorescence from individual molecular nanotubes immobilized on solid substrates*, Nat. Nanotechnol. **4**, 658 (2009).
- [113] N. J. Hestand, F. C. Spano, *Molecular aggregate photophysics beyond the kasha model: Novel design principles for organic materials*, Acc. Chem. Res. **50**, 341 (2017).
- [114] K. H. Kim *et al.*, *Highly photosensitive j-aggregated single-crystalline organic transistors*, Adv. Mater. **23**, 3095 (2011).
- [115] T. E. Kaiser, I. G. Scheblykin, D. Thomsson, F. Würthner, *Temperature-dependent exciton dynamics in j-aggregates—when disorder plays a role*, J. Phys. Chem. B **113**, 15836 (2009).
- [116] F. Würthner, T. E. Kaiser, C. R. Saha-Möller, *J-aggregates: From serendipitous discovery to supramolecular engineering of functional dye materials*, Angew. Chem. Int. Ed. **50**, 3376 (2011).
- [117] E. T. Niles, J. D. Roehling, H. Yamagata, A. J. Wise, F. C. Spano, A. J. Moule, J. K. Grey, *J-aggregate behavior in poly-3-hexylthiophene nanofibers*, J. Phys. Chem. Lett. **3**, 259 (2012).
- [118] H. Yamagata, F. C. Spano, *Strong photophysical similarities between conjugated polymers and j-aggregates*, J. Phys. Chem. Lett. **5**, 622 (2014).
- [119] J. B. Birks, *Excimers*, Rep. Prog. Phys. **38**, 903 (1975).
- [120] M. S. Gordon, D. E. Tallman, C. Monroe, M. Steinbach, J. Armbrust, *Localized orbital studies of hydrogen-bonding .2. Dimers containing h₂o, nh₃, hf, h₂co, and hcn*, J. Am. Chem. Soc. **97**, 1326 (1975).

- [121] W. Barford, *Electronic and optical properties of conjugated polymers* (OUP Oxford, 2005).
- [122] S. Farhangi, R. Casier, L. Li, J. L. Thoma, J. Duhamel, *Characterization of the long-range internal dynamics of pyrene-labeled macromolecules by pyrene excimer fluorescence*, *Macromolecules* **49**, 9597 (2016).
- [123] U. H. F. Bunz, *Poly(aryleneethynylene)s*, *Macromol. Rapid Commun.* **30**, 772 (2009).
- [124] S. Habuchi, S. Onda, M. Vacha, *Molecular weight dependence of emission intensity and emitting sites distribution within single conjugated polymer molecules*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 1743 (2011).
- [125] K. Becker, G. Gaefke, J. Rolffs, S. Höger, J. M. Lupton, *Quantitative mass determination of conjugated polymers for single molecule conformation analysis: Enhancing rigidity with macrocycles*, *Chem. Commun.* **46**, 4686 (2010).
- [126] F. Steiner, J. Vogelsang, J. M. Lupton, *Singlet-triplet annihilation limits exciton yield in poly(3-hexylthiophene)*, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 5, 137402 (2014).
- [127] K. N. Schwarz, T. W. Kee, D. M. Huang, *Coarse-grained simulations of the solution-phase self-assembly of poly(3-hexylthiophene) nanostructures*, *Nanoscale* **5**, 2017 (2013).
- [128] U. H. F. Bunz, J. M. Imhof, R. K. Bly, C. G. Bangcuyo, L. Rozanski, D. A. V. Bout, *Photophysics of poly p-(2,5-didodecylphenylene)ethynylene in thin films*, *Macromolecules* **38**, 5892 (2005).
- [129] M. Levitus, K. Schmieder, H. Ricks, K. D. Shimizu, U. H. F. Bunz, M. A. Garcia-Garibay, *Steps to demarcate the effects of chromophore aggregation and planarization in poly(phenyleneethynylene)s. 1. Rotationally interrupted conjugation in the excited states of 1,4-bis(phenylethynyl)benzene*, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 4259 (2001).
- [130] C. E. Halkyard, M. E. Rampey, L. Kloppenburg, S. L. Studer-Martinez, U. H. F. Bunz, *Evidence of aggregate formation for 2,5-dialkylpoly(p-phenyleneethynylenes) in solution and thin films*, *Macromolecules* **31**, 8655 (1998).
- [131] U. H. F. Bunz, *Poly(aryleneethynylene)s: Syntheses, properties, structures, and applications*, *Chem. Rev.* **100**, 1605 (2000).
- [132] D. Dudenko, A. Kiersnowski, J. Shu, W. Pisula, D. Sebastiani, H. W. Spiess, M. R. Hansen, *A strategy for revealing the packing in semicrystalline pi-*

- conjugated polymers: Crystal structure of bulk poly-3-hexyl-thiophene (p3ht)*, Angew. Chem. Int. Ed. **51**, 11068 (2012).
- [133] A. Goller, U. W. Grummt, *Torsional barriers in biphenyl, 2,2'-bipyridine and 2-phenylpyridine*, Chem. Phys. Lett. **321**, 399 (2000).
- [134] T. Stangl, S. Bange, D. Schmitz, D. Würsch, S. Höger, J. Vogelsang, J. M. Lupton, *Temporal switching of homo-fret pathways in single-chromophore dimer models of pi-conjugated polymers*, J. Am. Chem. Soc. **135**, 78 (2013).
- [135] D. B. Hall, P. Underhill, J. M. Torkelson, *Spin coating of thin and ultrathin polymer films*, Polym. Eng. Sci. **38**, 2039 (1998).
- [136] J. Vogelsang, J. Brazard, T. Adachi, J. C. Bolinger, P. F. Barbara, *Watching the annealing process one polymer chain at a time*, Angew. Chem. Int. Ed. **50**, 2257 (2011).
- [137] T. Q. Nguyen, V. Doan, B. J. Schwartz, *Conjugated polymer aggregates in solution: Control of interchain interactions*, J. Chem. Phys. **110**, 4068 (1999).
- [138] I. M. Lifschitz, V. V. Slyozov, *The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions*, J. Phys. Chem. Solids **19**, 35 (1961).
- [139] P. J. Flory, J. G. Jackson, *Statistical mechanics of chain molecules* (Oxford Univ. Press, New York, 1988).
- [140] J. Brandrup, E. H. Immergut, A. A. Grulke, B. D. R., *Polymer handbook* (Wiley, New York, 1999), 4th edn.
- [141] L. L. Song, E. J. Hennink, I. T. Young, H. J. Tanke, *Photobleaching kinetics of fluorescein in quantitative fluorescence microscopy*, Biophys. J. **68**, 2588 (1995).
- [142] D. Phillips, R. C. Drake, D. V. Oconnor, R. L. Christensen, *Time correlated single-photon counting (tcspc) using laser excitation*, Analytical Instrumentation **14**, 267 (1985).
- [143] K. D. Weston, M. Dyck, P. Tinnefeld, C. Müller, D. P. Herten, M. Sauer, *Measuring the number of independent emitters in single-molecule fluorescence images and trajectories using coincident photons*, Anal. Chem. **74**, 5342 (2002).
- [144] P. Tinnefeld, K. D. Weston, T. Vosch, M. Cotlet, T. Weil, J. Hofkens, K. Müllen, F. C. De Schryver, M. Sauer, *Antibunching in the emission of a single tetrachromophoric dendritic system*, J. Am. Chem. Soc. **124**, 14310 (2002).

- [145] T. Basché, W. E. Moerner, M. Orrit, H. Talon, *Photon antibunching in the fluorescence of a single dye molecule trapped in a solid*, Phys. Rev. Lett. **69**, 1516 (1992).
- [146] K. Becker, E. Da Como, J. Feldmann, F. Scheliga, E. T. Csanyi, S. Tretiak, J. M. Lupton, *How chromophore shape determines the spectroscopy of phenylene-vinylenes: Origin of spectral broadening in the absence of aggregation*, J. Phys. Chem. B **112**, 4859 (2008).
- [147] D. A. Higgins, D. A. Vanden Bout, J. Kerimo, P. F. Barbara, *Polarization-modulation near-field scanning optical microscopy of mesostructured materials*, J. Phys. Chem. **100**, 13794 (1996).
- [148] D. Würsch, F. J. Hofmann, T. Eder, A. V. Aggarwal, A. Idelson, S. Höger, J. M. Lupton, J. Vogelsang, *Molecular water lilies: Orienting single molecules in a polymer film by solvent vapor annealing*, J. Phys. Chem. Lett. **7**, 4451 (2016).
- [149] Y. Chen, J. D. Müller, P. T. C. So, E. Gratton, *The photon counting histogram in fluorescence fluctuation spectroscopy*, Biophys. J. **77**, 553 (1999).
- [150] A. T. R. Williams, S. A. Winfield, J. N. Miller, *Relative fluorescence quantum yields using a computer-controlled luminescence spectrometer*, Analyst **108**, 1067 (1983).
- [151] T. Stangl, P. Wilhelm, D. Schmitz, K. Remmerssen, S. Henzel, S.-S. Jester, S. Höger, J. Vogelsang, J. M. Lupton, *Temporal fluctuations in excimer-like interactions between π -conjugated chromophores*, J. Phys. Chem. Lett., 1321 (2015).
- [152] E. Da Como, E. Scheler, P. Strohriegl, J. M. Lupton, J. Feldmann, *Single molecule spectroscopy of oligofluorenes: How molecular length influences polymorphism*, Appl. Phys. A **95**, 61 (2009).
- [153] S. Habuchi, H. Fujita, T. Michinobu, M. Vacha, *Twist angle plays an important role in photophysical properties of a donor-acceptor-type conjugated polymer: A combined ensemble and single-molecule study*, J. Phys. Chem. B **115**, 14404 (2011).
- [154] S. Liu, D. Schmitz, S.-S. Jester, N. J. Borys, S. Höger, J. M. Lupton, *Coherent and incoherent interactions between cofacial h-conjugated oligomer dimers in macrocycle templates*, J. Phys. Chem. B **117**, 4197 (2013).
- [155] B. Fückel, G. Hinze, F. Nolde, K. Müllen, T. Basché, *Quantification of the singlet-singlet annihilation times of individual bichromophoric molecules by photon coincidence measurements*, J. Phys. Chem. A **114**, 7671 (2010).

- [156] L. Dworak, V. V. Matyilitsky, T. Ren, T. Basché, J. Wachtveitl, *Acceptor concentration dependence of förster resonance energy transfer dynamics in dye–quantum dot complexes*, J. Phys. Chem. C **118**, 4396 (2014).
- [157] S. Tretiak, A. Saxena, R. L. Martin, A. R. Bishop, *Conformational dynamics of photoexcited conjugated molecules*, Phys. Rev. Lett. **89**, 097402 (2002).
- [158] M. A. H. Alamiry, A. C. Benniston, G. Copley, A. Harriman, D. Howgego, *Intramolecular excimer formation for covalently linked boron dipyrromethene dyes*, J. Phys. Chem. A **115**, 12111 (2011).
- [159] N. R. Conley, A. K. Pomerantz, H. Wang, R. J. Twieg, W. E. Moerner, *Bulk and single-molecule characterization of an improved molecular beacon utilizing h-dimer excitonic behavior*, J. Phys. Chem. B **111**, 7929 (2007).
- [160] D. A. Vanden Bout, J. Kerimo, D. A. Higgins, P. F. Barbara, *Near-field optical studies of thin-film mesostructured organic materials*, Acc. Chem. Res. **30**, 204 (1997).
- [161] R. A. L. Valleé, M. Van der Auweraer, W. Paul, K. Binder, *Fluorescence lifetime of a single molecule as an observable of meta-basin dynamics in fluids near the glass transition*, Phys. Rev. Lett. **97**, 217801 (2006).
- [162] R. Tempelaar, A. Stradomska, J. Knoester, F. C. Spano, *Anatomy of an exciton: Vibrational distortion and exciton coherence in h- and j-aggregates*, J. Phys. Chem. B **117**, 457 (2013).
- [163] G. D. Scholes, T. Mirkovic, D. B. Turner, F. Fassioli, A. Buchleitner, *Solar light harvesting by energy transfer: From ecology to coherence*, Energy Environ. Sci. **5**, 9374 (2012).
- [164] T. Stangl, P. Wilhelm, K. Remmerssen, S. Höger, J. Vogelsang, J. M. Lupton, *Mesoscopic quantum emitters from deterministic aggregates of conjugated polymers*, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. **112**, E5560 (2015).
- [165] F. J. Hofmann, J. Vogelsang, J. M. Lupton, *Impact of charge carrier injection on single-chain photophysics of conjugated polymers*, Appl. Phys. Lett. **108**, 263301 (2016).
- [166] D. Neher, *Substituted rigid rod-like polymers-building blocks for photonic devices*, Adv. Mater. **7**, 691 (1995).
- [167] W. Barford, *Exciton transfer integrals between polymer chains*, J. Chem. Phys. **126**, 134905 (2007).
- [168] I. D. W. Samuel, B. Crystall, G. Rumbles, P. L. Burn, A. B. Holmes, R. H. Friend, *The efficiency and time-dependence of luminescence from poly(p-phenylene vinylene) and derivatives*, Chem. Phys. Lett. **213**, 472 (1993).

- [169] M. Yan, L. J. Rothberg, F. Papadimitrakopoulos, M. E. Galvin, T. M. Miller, *Defect quenching of conjugated polymer luminescence*, Phys. Rev. Lett. **73**, 744 (1994).
- [170] H. Z. Lin, S. R. Tabaei, D. Thomsson, O. Mirzov, P. O. Larsson, I. G. Scheblykin, *Fluorescence blinking, exciton dynamics, and energy transfer domains in single conjugated polymer chains*, J. Am. Chem. Soc. **130**, 7042 (2008).
- [171] P. Kumar, T. H. Lee, A. Mehta, B. G. Sumpter, R. M. Dickson, M. D. Barnes, *Photon antibunching from oriented semiconducting polymer nanostructures*, J. Am. Chem. Soc. **126**, 3376 (2004).
- [172] C. G. Hübner, G. Zumofen, A. Renn, A. Herrmann, K. Müllen, T. Basché, *Photon antibunching and collective effects in the fluorescence of single bichromophoric molecules*, Phys. Rev. Lett. **91**, 93903 (2003).
- [173] E. Wientjes, J. Renger, A. G. Curto, R. Cogdell, N. F. van Hulst, *Strong antenna-enhanced fluorescence of a single light-harvesting complex shows photon antibunching*, Nat. Commun. **5**, 7, 4236 (2014).
- [174] J. Hernando, J. P. Hoogenboom, E. van Dijk, J. J. Garcia-Lopez, M. Crego-Calama, D. N. Reinhoudt, N. F. van Hulst, M. F. Garcia-Parajo, *Single molecule photobleaching probes the exciton wave function in a multichromophoric system*, Phys. Rev. Lett. **93**, 236404 (2004).
- [175] T. Eder, T. Stangl, M. Gmelch, K. Remmerssen, D. Laux, S. Höger, J. M. Lupton, J. Vogelsang, *Switching between h- and j-type electronic coupling in single conjugated polymer aggregates*, submitted (2017).
- [176] E. S. Manas, F. C. Spano, *Absorption and spontaneous emission in aggregates of conjugated polymers*, J. Chem. Phys. **109**, 8087 (1998).
- [177] D. Beljonne, J. Cornil, R. Silbey, P. Millié, J. L. Brédas, *Interchain interactions in conjugated materials: The exciton model versus the supermolecular approach*, J. Chem. Phys. **112**, 4749 (2000).
- [178] S. Westenhoff, A. Abrusci, W. J. Feast, O. Henze, A. F. M. Kilbinger, A. P. H. J. Schenning, C. Silva, *Supramolecular electronic coupling in chiral oligothiophene nanostructures*, Adv. Mater. **18**, 1281 (2006).

Publikationsliste

1. T. Stangl, S. Bange, D. Schmitz, D. Würsch, S. Höger, J. Vogelsang, J. M. Lupton, *Temporal switching of homo-fret pathways in single-chromophore dimer models of pi-conjugated polymers*, J. Am. Chem. Soc. **135**, 78 (2013).
2. A. V. Aggarwal, A. Thiessen, A. Idelson, D. Kalle, D. Würsch, T. Stangl, F. Steiner, S.-S. Jester, J. Vogelsang, S. Höger, J. M. Lupton, *Fluctuating exciton localization in giant π -conjugated spoked-wheel macrocycles*, Nat. Chem. **5**, 964 (2013).
3. T. Stangl, P. Wilhelm, D. Schmitz, K. Remmerssen, S. Henzel, S.-S. Jester, S. Höger, J. Vogelsang, J. M. Lupton, *Temporal fluctuations in excimer-like interactions between π -conjugated chromophores*, J. Phys. Chem. Lett. 1321 (2015).
4. T. Stangl, P. Wilhelm, K. Remmerssen, S. Höger, J. Vogelsang, J. M. Lupton, *Mesoscopic quantum emitters from deterministic aggregates of conjugated polymers*, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. **112**, E5560 (2015).
5. T. Eder, T. Stangl, M. Gmelch, K. Remmerssen, D. Laux, S. Höger, J. M. Lupton, J. Vogelsang, *Switching between H- and J-type electronic coupling in single conjugated polymer aggregates*, eingereicht (2017).
6. C. Allolio, T. Stangl, T. Eder, J. Vogelsang, A. Idelson, S. Höger, D. Horinek, J. M. Lupton, *Unravelling excimer-like interactions between pi-conjugated chromophores*, in Vorbereitung (2017).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich ganz herzlich bei allen bedanken, die mich während der Promotion begleitet und zum Gelingen dieser Arbeit maßgeblich beigetragen haben.

Zuerst geht mein Dank an Prof. Dr. John M. Lupton, der mir die Möglichkeit zu dieser Dissertation in seiner Arbeitsgruppe gegeben hat. Mit seinem zielsicheren Blick für die wesentliche Physik hat er die Arbeit stark bereichert. Sein kontinuierliche Anleitung und Motivation, seine vielen Vorschläge für Messungen und deren Interpretation sowie seine präzise Kenntnis der Literatur haben sehr zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen.

Ebenso gilt mein Dank an Dr. Jan Vogelsang, der mich während der ganzen Zeit meiner Promotion unterstützt hat und Ansprechpartner in wissenschaftlichen Fragen war. Danke für die Geduld.

Außerdem möchte ich Dr. Sebastian Bange für seine Unterstützung zu dieser Arbeit danken, aber auch für die unzähligen Fragen die er mir mit seinem eindrucksvollen physikalischen Wissen beantworten konnte.

Ich bedanke mich auch bei Prof. Dr. Jascha Repp, PD Dr. Meinulf Göckeler und Prof. Dr. John Schliemann für die Bereitschaft, meine Arbeit zu begutachten.

Diese Arbeit wäre ohne externe Kollaborationen mit den Chemikern der Universität Bonn nicht möglich gewesen. Ein besonderer Dank geht dabei an Prof. Dr. Sigurd Höger, Daniela Schmitz, Klaas Remmersen, Sefan Jester, Alissa Idelson, Daniel Kalle, Sebastian Henzel, Dirk Laux und Vikas Aggarwal.

Weiterhin geht mein Dank auch an alle meine Kollegen und ehemaligen Mitglieder der Arbeitsgruppe. Sie waren immer für anregende Diskussionen bereit und sorgten für ein hervorragendes Arbeitsklima. Zuallererst danke ich hierbei meinen Bürokollegen Dominik Würsch, Florian Steiner, Christina Reitmaier, Robert May und Kaiqi-ang Lin. Des Weiteren möchte ich mich bedanken bei Felix Hofmann, Philipp Wilhelm, Max Gmelch und Theresa Eder, deren Ergebnisse ihrer Bachelor- bzw. Masterarbeiten in diese Dissertation mit eingeflossen sind. Für die technische Unterstützung bedanke ich mich bei Sebastian Krug. Eva Weiss danke ich für die Lösung aller

bürokratischen Hürden an der Universität und für die netten Unterhaltungen während der Mittagspause.

Ich möchte auch Prof. Dr. Rupert Huber für die Bereitstellung seiner Labore zu Beginn meiner Promotion danken. Außerdem bedanke ich mich bei Prof. Dr. Dominik Horinek, Alexander Thiessen, Taki Adachi und Christoph Allolio deren Ergebnisse und Unterstützung zu Teilen der Veröffentlichungen beigetragen haben.

Bedanken möchte ich mich auch bei Helmut Stangl, Florian Steiner und Jakob Schedlbauer für das Testlesen meiner Arbeit.

Besonders bedanke ich mich bei meiner Freundin Michaela Eisenreich, die mich in den letzten Jahren liebevoll unterstützt und erheitert hat. Ich möchte mich außerdem bei meinen langjährigen Kommilitonen und Kollegen Christoph Drexler und Daniel Schmidt bedanken.

Und natürlich darf ich an dieser Stelle nicht vergessen, ein großes Dankeschön an meine Eltern auszusprechen, die mir mein Studium ermöglicht haben.